

明細書

燃料電池システム、燃料電池システムの起動方法

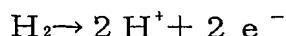
技術分野

本発明は、燃料電池システムおよびその起動方法に関する。

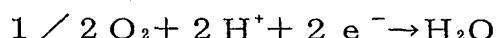
背景技術

従来の一般的な固体高分子電解質型燃料電池の構成および動作について図1、2および7を参照しながら説明する。図1においては、従来の燃料電池の中でも高分子電解質型燃料電池（以降、PEFCと称する）の基本構成を示している。燃料電池は、水素などの燃料ガスと空気などの酸素含有ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させるもので、電気と熱とを同時に発生させるものである。電解質1は水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜等が利用される。電解質1の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層2を密着して配置してある。この触媒反応層で（化学式1）と（化学式2）に示す反応が発生し、燃料電池全体としては（化学式3）に示す反応が発生する。

（化1）



（化2）



（化3）



少なくとも水素を含む燃料ガス（以降、アノードガスと称する）は（化学式1）に示す反応（以降、アノード反応と称する）し、電解質1を介して移動した水素イオンは、酸素含有ガス（以降、カソードガスと称する）と触媒反応層2で（化学式2）に示す反応（以降、カソード反応と称する）により、水を生成し、このとき電気と熱を生ずる。燃料電池全体としては（式3）に示すように、水素と酸素が反応し水が発生する際に、電気と熱が利用できるのである。水素などの燃料ガスの関与する側をアノードと呼び、図ではaを付け表し、空気などの酸素含有ガスの関与する側をカソードと呼び、図ではcを付け表した。さらに触媒反応層2aと2cの外面には、ガス通気性と導電性を兼ね備えた拡散層3aと3cをこれに密着して配置する。この拡散層3aと3cと触媒反応層2a、2cにより電極4aと4cを構成する。5は電極電解質接合体（以降、MEAと称する）であり、電極4と電解質1とで形成している。MEA5は、MEA5を機械的に固定するとともに、隣接するMEA5同士を互いに電気的に直列に接続し、さらに電極に反応ガスを供給し、かつ反応により発生したガスや余剰のガスを運び去るためのガス流路6aと6cをMEA5に接する面に形成した一対の導電性セパレータ7aと7cを配置する。電解質1と、1対の触媒反応層2aと2cと、一対の拡散層3aと3cと、一対の電極4aと4c、一対のセパレータ7aと7cで基本の燃料電池単位（以降、セルと称する）を形成する。セパレータ7aと7cにはMEA5とは反対の面に、隣のセルのセパレータ7cと7aが接する。冷却水通路8はセパレータ7aと7cが接する側に設けられ、ここに冷却水9が流れる。冷却水9はセパレータ7aと7cを介してMEA5の温度を調整するように熱を移動させる。MEAガスケット10はMEA5とセパレータ7aまたは7cの封止をおこない、セパレータガスケット11はセパレータ7aと7cを封止する。

電解質1には固定電荷を有しており、固定電荷の対イオンとして水素イオンが存在している。電解質1には水素イオンを選択的に透過させる機能が求

められるが、そのためには電解質 1 が水分を保持していることが必要である。電解質 1 は水分を含むことにより、電解質 1 内に固定されている固定電荷が電離し、固定電荷の対イオンである水素がイオン化し、移動できるようになるからである。

図 2 でセルを積層したものでスタックについて説明する。燃料電池セルの電圧は通常0.75v程度と低いために、セルを直列に複数個積層し、高電圧となるようにしている。集電板 2 1 はスタックから外部に電流を取り出すためのであり、絶縁板 2 2 はセルと外部を電気的に絶縁する。端板 2 3 はセルを積層したスタックを締結し、機械的に保持する。

図 3 8 を参照して従来の燃料電池システムを説明する。外筐体 3 1 に燃料電池システムが納められている。ガス清浄部 3 2 は燃料ガスから燃料電池に悪影響を与える物質を除去し、原料ガス配管 3 3 を介して外部から燃料ガスを導く。弁 3 4 は原料ガスの流れを制御する。燃料生成器 3 5 は原料ガスから少なくとも水素を含む燃料ガスを生成する。燃料生成器 3 5 から燃料ガス配管 3 7 を介してスタック 3 8 に燃料ガスを導びく。プロワー 3 9 は酸化剤ガスを吸気管 4 0 を通してスタック 3 8 に導く。排気管 4 2 はスタック 3 8 から排出された酸化剤ガスを燃料電池システムの外に排出する。スタック 3 8 で利用されなかった燃料ガスはオフガス管 4 8 により再び、燃料生成器 3 5 に流れ込む。オフガス管 4 8 からのガスは燃焼などに用いられ、原料ガスから燃料ガスを生成するための吸熱反応等に利用される。電力回路部 4 3 は燃料電池スタック 3 8 から電力を取り出し、制御部 4 4 はガスや電力回路部などを制御する。ポンプ 4 5 は冷却水入り口配管 4 6 から燃料電池スタック 3 8 の水経路に水を流す。燃料電池スタック 3 8 を流れた水は冷却水出口配管 4 7 から外部に水が運ばれる。燃料電池のスタック 3 8 を水が流れることにより、発熱したスタック 3 8 を一定の温度に保ちながら、発生した熱を燃料電池システム外部で利用できるようになるのである。燃料電池システムは

燃料電池からなるスタック 3 8 と、ガス清浄部 3 2 と、燃料生成器 3 5 と、電力回路部 4 3 と、制御部 4 4 とより構成されている。

家庭用の燃料電池システムは、燃料電池スタック 3 8 と燃料生成器 3 5 で構成される。燃料電池システムの性能低下が少なく、性能を長期間維持できるようにすることが必要である。また、家庭用としてメタンを主成分とする都市ガスなどの原料ガスを用いた場合、光熱費メリットおよびCO₂の削減効果を大きくするために、電気と熱の消費量の少ない時間帯は停止し、電気と熱の消費量の多い時間帯に運転する運転方法が有効である。

一般に、昼間は運転して深夜は運転を停止するD S S (Daily Start & Stop or Daily Start-up & Shut-down) 運転は光熱費メリットとCO₂の削減効果を大きくすることができ、燃料電池システムは、起動と停止を含む運転パターンに柔軟に対応できることが望ましい。これまでいくつかの報告がなされている。

例えば、これらの課題を解決方法として起動時に、システムの外部負荷接続を開始するまで別途システム内に電力消費する手段を接続し、開回路電位になるのを防いでいた（特開平5－251101号公報参照）。また、システム内に開回路電圧の抑制のための放電手段を設置していた（特開平8－222258号公報参照）。また、保管時にも電解質であるイオン交換膜を保水状態に保つため加湿された不活性ガスを封入して停止・保管していた（特開平6－251788号公報参照）。酸素極の酸化または不純物付着を防止するため、酸素含有ガスの供給を停止した状態で発電し、酸素消費操作を行い耐久性の向上を図っていた（特開2002－93448号公報参照）。また、アノードからカソードにリークする水素を用い、カソード電極の性能を向上させていた（特開2000－260454号公報参照）。

発明の開示

しかしながら、上記の従来の燃料電池の停止保管方法によれば、電解質膜の乾燥促進を防止する目的で加湿不活性ガスによって燃料電池の内部を置換することを開示はしているものの、この停止保管方法には次のような改善すべき事項を有している。

第一に、たとえ燃料電池を外部雰囲気から遮断するよう封止しても、燃料電池を一定期間（例えば15時間～3日程度）保管した場合、この封止部から空気（酸素ガス）が燃料電池の内部にもれて混入する可能性がある。とりわけ特開平6-251788号公報に記載の加湿不活性ガス導入法（停止直後の導入）の場合、燃料電池の内部の温度低下によって加湿不活性ガスに含有する水蒸気が結露して負圧化が促進されて、酸素ガス混入の懸念は一層高まる。そしてこのような状況下で、燃料電池の再起動時に水素リッチな燃料ガスを供給すれば、燃料電池のアノードにおいて酸素ガスと燃料ガスによる局所反応が燃料電池の破損や燃料電池の性能劣化に至りかねない。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、電解質膜の乾燥促進および局所反応等の問題に適切に対応できて、燃料電池の性能安定化を図れる燃料電池システムおよびその起動方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、第1の本発明は、燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させる燃料電池と、

前記燃料ガスを、前記燃料電池のアノード側へ供給する燃料ガス供給手段と、

前記酸化剤ガスを、前記燃料電池のカソード側へ供給する酸化剤ガス供給手段と、

前記燃料ガスの原料ガスを、前記燃料電池へ供給する原料ガス供給手段と、

前記燃料ガス供給手段、前記酸化剤ガス供給手段および前記原料ガス供給手段を制御する制御手段とを備え、

前記制御手段の制御により、

前記燃料電池の発電を開始する際に、

前記酸化剤ガス供給手段および前記燃料ガス供給手段が前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する前に、前記原料ガス供給手段が前記燃料電池の、少なくともカソード側を前記原料ガスでページする、燃料電池システムである。

また、第2の本発明は、前記原料ガス供給手段は、前記燃料電池内の前記カソード側をページした後、アノード側をページする、第1の本発明の燃料電池システムである。

また、第3の本発明は、前記燃料ガス供給手段と前記燃料電池のカソード側との間に設けられた燃料ガス配管と、

前記燃料ガス配管の途中に設けられた燃料ガス開閉弁と、

前記酸化剤ガス供給手段と前記燃料電池のアノード側との間に設けられた酸化剤ガス配管と、

前記酸化剤ガス配管の途中に設けられた酸化剤ガス開閉弁と、

前記原料ガス供給手段と、前記酸化剤ガス開閉弁と前記燃料電池のカソード側との間の前記酸化剤ガス配管の一部分に接続された原料ガス配管と、

前記原料ガス配管の途中に設けられた原料ガス開閉弁とを備えた、

第1または第2の本発明の燃料電池システムである。

また、第4の本発明は、前記燃料電池のカソード側から排出されるオフガスを排出するカソード側排出配管と、

前記カソード側排出配管の途中に設けられたカソード側オフガス開閉弁と、

前記ページを、

前記カソード側オフガス開閉弁を開け、

前記原料ガス開閉弁を所定の期間開けた後閉じる、ことにより行う、
第3の本発明の燃料電池システムである。

また、第5の本発明は、前記原料ガス供給手段と、前記燃料ガス開閉
弁と前記燃料電池のアノード側との間との間の前記原料ガス配管の一部
分に接続された付加原料ガス配管と、

前記付加原料ガス配管の途中に設けられた付加原料ガス開閉弁と、

前記燃料電池のアノード側から排出されるオフガスを排出するアノー
ド側排出配管と、

前記アノード側排出配管の途中に設けられたアノード側オフガス開閉
弁とを備え、

前記ページを、

前記原料ガス開閉弁を開けた後に、

さらに前記アノード側オフガス開閉弁を開け、

前記付加原料ガス開閉弁を所定の期間開ける、ことにより行う、第4
の本発明の燃料電池システムである。

また、第6の本発明は、前記酸化剤ガス供給手段および前記燃料ガス
供給手段が前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する
動作は、

前記アノード側オフガス開閉弁を開けた後に前記燃料ガス開閉弁を開
け、

次いで前記カソード側オフガス開閉弁を開けた後に前記酸化剤ガス開
閉弁を開ける、ことにより、行なう、第5の本発明の燃料電池システム
である。

また、第7の本発明は、燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させ

る燃料電池と、前記燃料電池に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、前記燃料電池に前記燃料ガスを供給する燃料供給手段とを備えた燃料電池システムの起動方法であって、

前記燃料電池の発電を開始する際に、

前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する前に、前記燃料電池の、少なくともカソード側を、前記燃料ガスを生成するのに用いる原料ガスでページする、燃料電池発電システムの起動方法。

また、第8の本発明は、前記燃料電池内の、前記カソード側をページした後、前記アノード側をページする、第7の本発明の燃料電池システムの起動方法である。

また、第9の本発明は、第7の本発明の燃料電池システムの起動方法の、前記燃料電池の発電を開始する際に、前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する前に、前記燃料電池の、少なくともカソード側を、前記燃料ガスを生成するのに用いる原料ガスでページする工程を、コンピュータにより制御するためのプログラムである。

また、第10の本発明は、第9の本発明のプログラムを担持した記録媒体であって、コンピュータにより処理可能な記録媒体である。

本発明によれば、燃料電池の内部を適切なタイミングで加湿原料ガスの雰囲気に曝することで、電解質膜の乾燥促進および局所反応等の問題に適切に対応でき、燃料電池の性能安定化を図ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態1～3と従来例における高分子電解質型燃料電池の単電池の一部の構造を示す。

図2は、本発明の実施の形態1～3と従来例における高分子電解質型燃料

電池を積層したスタックの構造を示す。

図3は、本発明の実施の形態1～3における高分子電解質型燃料電池システムを示す構成図である。

図4は、本発明の実施の形態1における高分子電解質型燃料電池システムの動作を説明するためのフローチャートを示す図である。

図5は、本発明の実施の形態2における高分子電解質型燃料電池システムの動作を説明するためのフローチャートを示す図である。

図6は、本発明の実施の形態3における高分子電解質型燃料電池システムの動作を説明するためのフローチャートを示す図である。

図7は、本発明の実施の形態1における高分子電解質型燃料電池システムの停止工程1の詳細を説明するためのフローチャートを示す図である。

図8は、本発明の実施の形態4における燃料電池システムを示す構成図である。

図9は、本発明の実施の形態5における燃料電池システムを示す構成図である。

図10は、電解質接合体（MEA；Membrane-Electrode Assembly）を備えた固体高分子電解質形の燃料電池の断面図である。

図11は、燃料電池発電装置の基本構成を示したブロック図である。

図12は、本発明の実施の形態6に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図である。

図13は、本発明の実施の形態6に係るガス供給動作を説明するフローチャートの前半部分の図である。

図14は、本発明の実施の形態6に係るガス供給動作を説明するフローチャートの後半部分の図である。

図15は、燃料電池に対する印加周波数を0.1Hz～1kHzの範囲で可変させて測定した燃料電池の交流インピーダンスプロファイ尔図である。

図 1 6 は、電解質膜の相対湿度と導電率の関係を示す図である。

図 1 7 は、本発明の実施の形態 7 に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図である。

図 1 8 は、本発明の実施の形態 7 に係るガス供給動作を説明するフローチャートの前半部分の図である。

図 1 9 は、本発明の実施の形態 7 に係るガス供給動作を説明するフローチャートの後半部分の図である。

図 2 0 は、本発明の実施の形態 8 に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図である。

図 2 1 は、本発明の実施の形態 8 に係るガス供給動作を説明するフローチャートの前半部分の図である。

図 2 2 は、本発明の実施の形態 8 に係るガス供給動作を説明するフローチャートの後半部分の図である。

図 2 3 は、起動停止回数に基づくMEA電圧の特性評価結果の図である。

図 2 4 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムの構成を示す図である。

図 2 5 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムの運転方法における単電池の内部抵抗の平均値の推移を示す図である。

図 2 6 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムの運転方法における電池温度の推移を示す図である。

図 2 7 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムの運転方法における発電電力量の推移を示す図である。

図 2 8 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムの運転方法における単電池の電圧の平均値の推移を示す図である。

図 2 9 は、本発明の実施の形態 9 の燃料電池システムにおける燃料電池スタックの一部を示す概略縦断面図である。

図30は、本発明の実施の形態10における高分子電解質型燃料電池の単電池の一部の構造を説明するための概略断面図である。

図31は、本発明の実施の形態10における高分子電解質型燃料電池を積層したスタックの構造を説明するための概略図である。

図32は、本発明の実施の形態10における燃料電池発電装置の概略図である。

図33は、本発明の実施の形態11における燃料電池発電装置の概略図である。

図34は、本発明の実施の形態10における燃料電池発電装置の起動停止運転における電圧変化と酸素濃度の関係を示した説明図である。

図35は、本発明の実施の形態11における燃料電池発電装置の起動停止運転における電圧変化とアノードとカソードの両極間の電位変化の関係を示した説明図である。

図36は、本発明の比較例における燃料電池発電装置の起動停止運転における電圧変化を示した説明図である。

図37は、本発明の実施の形態10、実施の形態11および比較例における燃料電池発電装置の起動停止回数と耐久性の関係を示した説明図である。

図38は、従来の技術による燃料電池システムの構成図である。

(符号の説明)

- 1 電解質
- 2 a 触媒反応層（アノード側）
- 2 c 触媒反応層（カソード側）
- 3 a 拡散層（アノード側）
- 3 c 拡散層（カソード側）
- 4 a 電極（アノード側）
- 4 c 電極（カソード側）

- 7 a セパレータ（アノード側）
- 7 c セパレータ（カソード側）
- 3 2 清浄部
- 3 5 燃料生成器
- 4 1 加湿器
- 4 3 電力回路部
- 4 4 制御部
- 5 2 電圧測定部
- 3 4 4 9、5 1、5 7、5 8 開閉弁
- 5 9、6 0 圧力測定部
- 8 1 燃料電池
- 8 2 燃焼生成器
- 8 3 水供給手段
- 8 4 燃焼器
- 8 5 プロア
- 8 6 ページ用空気供給手段
- 8 7 バイパス管
- 8 8 流路切換手段
- 8 9 開閉弁
- 8 1 0 原料カソード供給手段
- 8 1 1 カソード閉止手段
- 8 1 2 アノード閉止手段
- 1 1 1 電解質膜
- 1 1 2 a アノードの触媒反応層
- 1 1 2 c カソードの触媒反応層
- 1 1 3 a アノードのガス拡散層

- 1 1 3 c カソードのガス拡散層
- 1 1 4 a アノード
- 1 1 4 c カソード
- 1 1 5 a アノードの側のMEAガスケット
- 1 1 5 c カソードの側のMEAガスケット
- 1 1 6 a アノードに対する導電性セパレータ板
- 1 1 6 c カソードに対する導電性セパレータ板
- 1 1 7 MEA
- 1 1 8 a 燃料ガス流路
- 1 1 8 c 酸化剤ガス流路
- 1 1 9 a 導電性セパレータ板1 1 6 aに形成された溝
- 1 1 9 c 導電性セパレータ板1 1 6 cに形成された溝
- 1 2 0 燃料電池セル
- 1 2 1 燃料電池
- 1 2 2 原料ガス供給手段
- 1 2 2 p ガス清浄部
- 1 2 3 燃料生成器
- 1 2 3 e 改質部
- 1 2 3 f 変成部
- 1 2 3 g CO除去部
- 1 2 4 加湿部
- 1 2 5 回路部
- 1 2 6 測定部
- 1 2 7 制御部
- 1 2 8 プロア
- 1 2 9 第一の切り替え弁

- 1 3 0 第一の遮断弁
- 1 3 1 第二の遮断弁
- 1 3 2 第三の遮断弁
- 1 3 3 水除去部
- 1 3 4 全熱交換加湿器
- 1 3 5 温水加湿器
- 1 4 1 第一の逆止弁
- 1 4 2 第二の切り替え弁
- 1 4 3 第三の切り替え弁
- 1 4 4 第四の切り替え弁
- 1 4 5 第一の循環配管
- 1 4 6 第二の循環配管
- 1 4 7 アノード排気配管
- 1 4 8 第二の逆止弁
- 1 5 1 原料ガス分岐配管
- 1 5 2 第五の切り替え弁
- 1 5 3 第二の連結配管
- 1 5 4 第六の切り替え弁
- 1 5 5 分流弁
- 1 6 0 カソード排気配管
- 1 6 1 燃料ガス供給配管
- 1 6 2 酸化剤ガス供給配管
- 1 6 3 原料ガス供給配管
- 1 6 4 第一の連結配管
- 1 7 0 a アノードのマスフローメータ
- 1 7 0 c カソードのマスフローメータ

1 7 1 温度検知手段

1 7 2 a アノードの出力端子

1 7 2 c カソードの出力端子

1 7 3 インピーダンス測定器

1 7 4 第一の水供給手段

1 7 5 第二の水供給手段

2 0 1 燃料電池スタック

2 0 2 酸化剤ガス制御装置

2 0 3 燃料生成器

2 0 3 b バイパス

2 0 4 電圧検知装置

2 0 5 制御部

2 0 6 電力回路部

2 0 7 1 ~ 7 9 電磁弁

2 0 8 ガス清浄部

2 0 9 全熱交換式加湿器

2 0 1 0 溫水式加湿器

2 0 1 1 高周波抵抗計

2 0 1 2 燃料ガス供給配管

2 0 1 2 a 連結管

2 0 1 3 酸化剤ガス供給配管

2 0 2 1 水素イオン伝導性高分子電解質膜

2 0 2 2 a、2 2 b 触媒層

2 0 2 3 a、2 3 b ガス拡散層

2 0 2 4 a アノード

2 0 2 4 b カソード

2025 ガスケット

2026a アノード側セパレータ板

2026b カソード側セパレータ板

2027 膜・電極接合体

2028a、28b ガス流路

2029 冷却水流路

2030 シール部

301 電解質膜

302a、302c 触媒反応層

303a、303c 拡散層

307a、307c セパレータ

3021 集電板

3022 絶縁板

3031 外筐体

3032 清浄部

3034 燃料生成器

3036 燃料電池スタック

3040 加湿器

3044 電力回路部

3045 制御部

3050、3051 酸素濃度検知器

3052 電圧検知器

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

(実施の形態 1)

図 1 は、本発明の実施の形態 1 における燃料電池の例として、高分子電解質型燃料電池の基本構成を示している。燃料電池は、少なくとも水素を含む燃料ガスと空気などの酸素を含む酸化剤ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させるもので、電気と熱とを同時に発生させるものである。電解質 1 は水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜等が利用される。電解質 1 の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層 2 を密着して配置してある。この触媒反応層 2 a と 2 c で（化学式 1）と（化学式 2）に示す反応が発生する。少なくとも水素を含む燃料ガスは（式 1）に示す反応（以降、アノード反応と称する）し、電解質 1 を介して移動した水素イオンは、酸化剤ガスと触媒反応層 2 で（式 2）に示す反応（以降、カソード反応と称する）により、水を生成し、このとき電気と熱を生ずる。水素などの燃料ガスの関与する側をアノードと呼び、図では a を付け表し、空気などの酸化剤ガスの関与する側をカソードと呼び、図では C を付け表した。さらに触媒反応層 2 a と 2 c の外面には、ガス通気性と導電性を兼ね備えた拡散層 3 a と 3 c をそれぞれこれに密着して配置する。この拡散層 3 a と触媒反応層 2 a により電極 4 a を、拡散層 3 c と触媒反応層 2 c により電極 4 c を構成する。膜電極接合体（以降、MEA と称する）5 は、電極 4 a と 4 c と電解質 1 とで形成している。MEA 5 は、MEA 5 を機械的に固定するとともに、隣接するMEA 5 同士を互いに電気的に直列に接続し、さらに電極に反応ガスを供給し、かつ反応により発生したガスや余剰のガスを運び去るためのガス流路 6 a と 6 c をMEA 5 に接する面に形成した一対の導電性セパレータ 7 a と 7 c を配置する。電解質 1 と、1 対の触媒反応層 2 a と 2 c と、一対の拡散層 3 a と 3 c と、一対の電極 4 a と 4 c と、一対のセパレータ 7 a と 7 c で基本の燃料電池（以降、セルと称する）を形成する。セパレータ 7 a と 7 c にはMEA 5 とは反対の面に、隣のセルの

セパレータ 7 c と 7 a が接する。セパレータ 7 a と 7 c が接する側には冷却水通路 8 が設けられており、ここに冷却水 9 が流れる。冷却水 9 はセパレータ 7 a と 7 c を介してMEA 5 の温度を調整するように熱を移動させる。MEA 5 とセパレータ 7 a または 7 c はMEA ガスケット 10 で封止され、セパレータ 7 a と 7 c はセパレータガスケット 11 で封止される。

電解質 1 は固定電荷を有しており、固定電荷の対イオンとして水素イオンが存在している。電解質 1 には水素イオンを選択的に透過させる機能が求められるが、そのためには電解質 1 が水分を保持していることが必要である。電解質 1 は水分を含むことにより、電解質 1 内に固定されている固定電荷が電離し、固定電荷の対イオンである水素がイオン化し、移動できるようになるからである。

図 2 はセルを積層したものでスタックと呼ばれる。燃料電池セルの電圧は通常 0.75 v 程度と低いために、セルを直列に複数個積層し、高電圧と成るようにしている。スタックから外部には一対の集電板 21 から電流が取り出され、一対の絶縁板 22 によりセルと外部を電気的に絶縁され、一対の端板 23 により、セルを積層したスタックは締結され、機械的に保持される。

図 3 は、本発明の実施の形態の燃料電池システムの構成図である。燃料電池システムは外筐体 31 に納められている。外部から原料ガス配管 33 から取り入れられた原料ガスは、燃料電池に悪影響を与える物質を除去するガス清浄部 32 で清浄化された後、清浄ガス配管 36 を介して燃料生成器 35 に導かれる。原料ガス配管 33 の経路中には開閉弁 34 が設けられており、原料ガスの流れを制御する。燃料生成器 35 は、原料ガスから少なくとも水素を含む燃料ガスを生成する。38 はスタックであり、図 1 および図 2 で詳細が示される燃料電池およびスタックである。燃料生成器 35 からスタック 38 のアノード側には燃料ガス配管 37 を介して燃料ガスが導かれる。

酸化剤ガスとしての空気はプロワー 39 により、外部から吸気管 40 を通

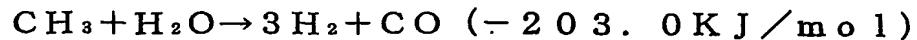
して、分配弁 5 6 を介して吸気管 4 0 と接続された酸化剤ガス配管 4 0 a を介してスタック 3 8 のカソード側に導かれる。スタック 3 8 で使用されなかった酸化剤ガスは排気管 4 2 から燃料電池システムの外に排出される。燃料電池は水分が必要なため、スタック 3 8 に流れ込む酸化剤ガスは、加湿器 4 1 で加湿される。スタック 3 8 で使用されなかった燃料ガスはオフガス管 4 8 により再び、燃料生成器 3 5 に流れ込む。オフガス管 4 8 からのガスは燃焼などに用いられ、原料ガスから燃料ガスを生成するための吸熱反応等に利用される。清浄ガス配管 3 6 には分配弁 6 0 が設けられ、吸気管 4 0 中にも分配弁 5 6 が設けられている。分配弁 6 0 と分配弁 5 6 はバイパス管 5 5 につながっている。またバイパス管 5 5 と、燃料ガス配管の、スタック 3 8 と分配弁 6 0との間には、バイパス管 6 1 が設けられ、バイパス管 6 1 には開閉弁 6 2 が設けられている。分配弁 6 0 はガス清浄部 3 2 で浄化された後の原料ガスを燃料生成器 3 5 側に流すガス量と、バイパス管 5 5 の側に流すガス量とを調節し、分配弁 5 6 はプロワー 3 9 から送り込まれた酸化剤ガスと、バイパス管 5 5 から送られてきた浄化された後の原料ガスを任意の比率で混合しスタック 3 8 に送ることができる。燃料ガス配管 3 7 には開閉弁 4 9 が設けられており、スタック 3 8 の燃料ガスの供給経路のガスの流れを遮断または流量の制御をする。オフガス管 4 8 には開閉弁 5 4 が設けられており、スタック 3 8 の燃料ガスの排出経路のガスの流れを遮断する。開閉弁 5 7 は加湿器 4 1 からスタック 3 8 への酸化剤ガスの供給経路に設けられており、スタック 3 8 の酸化剤ガスの供給経路のガスの流れを遮断または流量の制御をする。開閉弁 5 8 はスタック 3 8 から酸化剤ガスの排出経路に設けられており、スタック 3 8 の酸化剤ガスの排出経路のガスの流れを遮断または流量の制御をする。開閉弁 4 9 とスタック 3 8 の燃料ガス供給経路中には圧力計 5 9 a が設けられており、燃料ガス供給経路およびスタック 3 8 中の燃料ガス経路の圧力が計測される。開閉弁 5 7 とスタック 3 8 の酸化剤ガス供給

経路中には圧力計 5 9 b が設けられており、酸化剤ガス供給経路およびスタック 3 8 中の酸化剤ガス経路の圧力が計測される。燃料電池スタック 3 8 の電圧は電圧測定部 5 2 で計測され、電力は電力回路部 4 3 により取り出され、原料ガス、燃料ガス、酸化剤ガス、オフガス、冷却水の各配管に設けられた弁、各開閉弁や電力回路部などは制御部 4 4 で制御される。ポンプ 4 5 より、冷却水入り口配管 4 6 から燃料電池スタック 3 8 の水経路に水が流れ、燃料電池 3 8 を流れた水は冷却水出口配管 4 7 から外部に水が運ばれる。燃料電池のスタック 3 8 を水が流れることにより、発熱したスタック 3 8 を一定の温度に保ちながら、発生した熱を燃料電池システム外部で利用できるようになるのである。

燃料電池システムは燃料電池からなるスタック 3 8 と、ガス清浄部 3 2 と、燃料生成器 3 5 と、電力回路部 4 3 と、制御部 4 4 により構成されている。

以上のような構成を有する燃料電池システムの基本動作を説明する。図 3において、弁 3 4 が開となり、原料ガス配管 3 3 から原料ガスがガス清浄部 3 2 に流れ込む。原料ガスとしては天然ガス、プロパンガスなど炭化水素系のガスを使用することが出来るが、本実施の形態としてはメタン、エタン、プロパン、ブタンガスの混合ガスである都市ガスの 1 3 A を用いた。ガス清浄部 3 2 としては、特に T B M (ターシャリブチルメルカプタン) 、 D M S (ジメチルサルファイド) 、 T H T (テトラヒドロチオフィン) 等のガス付臭剤の除去の除去を行う部材を用いている。付臭剤などの硫黄化合物は燃料電池の触媒に吸着し、触媒毒となり反応を阻害するためである。燃料生成器 3 5 では (化学式 9) に示す反応等により、水素が生成される。同時に発生する一酸化炭素は、 (化学式 1 0) に示されるようなシフトか反応と (化学式 1 1) に示されるような一酸化炭素選択酸化反応により、 1 0 p p m 以下となるように除去される。

(化 9)



(化10)



(化11)



ここで、水を反応に必要な最低限量以上を入れると、水素と水分を含む燃料ガスが作成し、燃料ガス配管37を介して燃料電池のスタック38に流れ込む。酸化剤ガスはブロワー39により加湿器41を通った後、スタック38に流れ込む。酸化剤ガスの排ガスは排気管42により外部に排出される。加湿器41として、温水に酸化剤ガスを流すものや、酸化剤ガス中に水を吹き込むもの等が使用できるが、本実施の形態では全熱交換型を使用した。これは、排ガス中の水と熱が加湿器41を通過する際に、吸気管40から運ばれ原料となる酸化剤ガス中に移動させるものである。冷却水は、ポンプ45より冷却水入り口配管46から燃料電池スタック38の水経路に流された後、冷却水出口配管47から外部に水が運ばれる。

本図では図示されていないが、冷却水入り口配管45や冷却水出口配管47には、通常給湯器などの熱を溜めるまたは利用する機器などが接続されている。燃料電池のスタック38で発生する熱を取りだし、給湯等に利用できるようになるのである。スタック38での発電は、電圧測定部52で電圧が測定され、十分発電が行われていると制御部44が判断すると、電力回路部43により電力が取り出される。電力回路部43ではスタック38から取り出した直流の電力を、交流へと変換し、家庭等で利用されている電力線にいわゆる系統連係で接続される。

スタック38内の燃料電池の動作を図1を用いて説明する。ガス流路6cに空気などの酸素含有ガスが流れ、ガス流路6aに水素を含む燃料ガスが流れる。燃料ガス中の水素は拡散層3aを拡散し、触媒反応層2aに達する。

触媒反応層 2 a で水素は水素イオンと電子に分けられる。電子は外部回路を通じてカソード側に移動される。水素イオンは電解質 1 を透過しカソード側に移動し触媒反応層 2 C に達する。空気などの酸化剤ガス中の酸素は拡散層 3 C を拡散し、触媒反応層 2 C に達する。触媒反応層 2 C では酸素が電子と反応し酸素イオンとなり、さらに酸素イオンは水素イオンと反応し水が生成される。つまりMEA 5 の周囲で酸素含有ガスと燃料ガスが反応し水が生成され、電子が流れる。さらに反応時に熱が生成し、MEA 5 の温度が上昇する。そのため冷却水経路 8 a、8 c に水などを流すことにより反応で発生した熱を水で外部に運び出す。つまり、熱と電流（電気）が発生するのである。このとき、導入されるガスの温度と反応で発生する水の量の管理が重要である。水分が少ないと電解質 1 が乾燥し、固定電荷の電離が少なくなるために水素の移動が減少するので、熱や電気の発生が小さくなる。一方水分が多くすると、MEA 5 の周りまたは触媒反応層 2 a、2 c の周囲に水が溜まってしまい、ガスの供給が阻害され反応が抑制されるため、熱と電気の発生が減少してしまう。（以降、この状態をフラッティングと称する。）

燃料電池のセルで反応した後の動作について図 3 を用いて説明する。スタック 3 8 内で使用されなかった酸化剤ガスである排ガスは加湿器 4 1 を介し、熱と水分をプロワー 3 9 から送られてきた酸化剤ガスに移動させた後、外部へ排出される。スタック 3 8 内で使用されなかった燃料ガスであるオフガスはオフガス管 4 8 により再び、燃料生成器 3 5 に流れ込む。オフガス管 4 8 からのガスは燃料生成器 3 5 中では燃焼などに用いられる。原料ガスから燃料ガスを生成するための反応は（化学式 6）で示されるように吸熱反応であるため、反応に必要な熱として利用されるのである。電力回路 4 3 は燃料電池が発電を開始した後スタック 3 8 から直流の電力を引き出す役割をする。制御部 4 4 は燃料電池システムの他の部分の制御を最適に保つよう制御するものである。燃料電池の運転を停止したい場合は、分配弁 5 6 と分配弁 6 0

を動作させ、ガス浄化部32で浄化した後の原料ガスをスタック38へ流し込むのである。

なお、本実施の形態では図1において、MEA5は以下のように作成した。すなわち、炭素粉末であるアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック、粒径35nm）を、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスページョン（ダイキン工業（株）製のD1）と混合し、乾燥重量としてPTFEを20重量%含む撥水インクを調製した。このインクを、ガス拡散層の基材となるカーボンペーパー（東レ（株）製のTGP-H060H）の上に塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用いて300°Cで熱処理し、ガス拡散層（約200μm）を形成した。

一方、炭素粉末であるケッテンブラック（ケッテンブラックインターナショナル（株）製のKetjen Black EC、粒径30nm）上にPt触媒を担持させて得られた触媒体（50重量%がPt）66重量部を、水素イオン伝導材かつ結着剤であるパフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー（米国Aldrich社製の5重量%Naftion分散液）33重量部（高分子乾燥重量）と混合し、得られた混合物を成形して触媒層（10～20μm）を形成した。

上述のようにして得たガス拡散層と触媒層とを、高分子電解質膜（米国DuPont社のNaftion112膜）の両面に接合し、MEA5を作製した。

つぎに、以上のように作製したMEA5の電解質1の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水、燃料ガスおよび酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。

一方、20cm×32cm×1.3mmの外寸を有し、かつ深さ0.5mmのガス流路および冷却水流路を有する、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板からなる導電性のセパレータ板7を用いた。

以上のような構成を有する本実施の形態の燃料電池システムの動作を以下に説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの停止方法の一実施の形態について、図4に示すフローチャートを用い説明する。本実施の形態では不活性ガスとして、ガス清浄部32により清浄化された原料ガスを用いた。原料ガスの主成分はメタンガスであるので、本実施の形態中で使用する高分子電解質型の燃料電池にとっては反応性がほとんどないため不活性ガスとして扱えるのである。

まず、図3の燃料電池システムで発電と発熱を行う（運転工程）を実行した。（運転工程）では、原料ガスは都市ガスの13Aガス、酸化剤ガスとしては空気をそれぞれ用いた。燃料電池スタック38の温度は70°C、燃料ガス利用率(U_f)は70%、酸素利用率(U_o)は40%の条件とした。燃料ガスおよび空気は、それぞれ65°Cおよび70°Cの露点を有するように加湿し、電力回路部43から電力としてある電圧の電流を取り出した。電流は電極の見かけ面積に対して、 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度となるように調整した。冷却水入り口配管46および冷却水出口配管47には図示されていないが、貯湯タンクが取り付けてある、冷却水入り口配管46中の水の温度は70°C、冷却水出口配管47中の水の温度は75°Cとなるようにポンプ45を調節した。

他のそれぞれの条件は以下のようにした。（運転工程）の次は（停止工程1）を行った。

（停止工程1）では、まずスタック38の発電を停止した後、開閉弁49を開じスタック38へ燃料ガスの供給を停止させるか、または燃料ガスのスタックへの供給の停止と同時にブロワー39を停止させ、分配弁60で浄化後の燃料ガスをすべてバイパス管55に流れるようにし、分配弁57でスタック38に流れ込むガスはバイパス管55からのガスがすべてになるように調節する。これにより酸化剤ガスは不活性ガスとしての原料ガスに置換される

のである。

次に図7に(停止工程1)のさらに具体的なフローチャートを示す。

図7に示すように、まずスタック38からの電力が図示しない外部附加へ供給されなくなるよう制御を行った後(S1)、これ以上燃料ガスがスタック38へ供給されないように開閉弁49を閉める(S2)。開閉弁49が閉められた後に、開閉弁51を閉める(S3)。次いでプロワー39の停止の前に、酸化剤ガスがこれ以上スタック38へ供給されないように開閉弁57を閉める(S4)。

次に分配弁60および56を切り替え、原料ガス配管33が清浄ガス配管36側からバイパス管55および酸化剤ガス配管40aに接続するよう切り替えてから、開閉弁57を開ける(S5)。これにより、ガス清浄部32を通過した原料ガスが、スタック38のカソード側へ供給され、この原料ガスによりスタック38内の酸化剤ガスがページされる。ここで、制御部44は、供給される原料ガスの供給量を測定し(S6)、予め定めた値以上になるかどうかを判定する(S7)。この値に達するまで原料ガスの供給は続けられ、値以上であると判定されたら、開閉弁57を閉じ(S8)、その後に開閉弁58を閉じる(S9)。次いでポンプ45を停止させてスタック38への冷却水循環を停止する(S10)。

なお、上記のS7の動作において、所定の値として、置換する原料ガスの供給量は、置換すべき体積に対して2~5倍とした。これは以下の計算による。

置換すべき体積をV(L)、置換するガスの流量をv(L/m in)、酸化剤ガスの目的成分の初期濃度をc₀、t(m in)時間後の濃度をcとする、(計算式1)で表されるように微小時間d tの間に体積V中の濃度変化dcは、微小時間d tの間に置換ガスによって押し出される目的成分の量と等しくなる。

(数1)

$$-Vdc = c \cdot v \cdot dt$$

両辺に-1をかけた後、両辺の対数をとると、(計算式2)となる。

(数2)

$$\int Vdc = -\int c \cdot v \cdot dt$$

整理すると(計算式3)となり、積分を行うと(計算式4)となる。ここでxは積分定数である。

(数3)

$$\int \frac{1}{c} dc = -\int \frac{v}{V} dt$$

(数4)

$$\log c = -\left(\frac{v}{V}\right) \cdot t + X$$

(計算式4)は(計算式5)のように、書き換えられる。

(数5)

$$c = \exp \left[-\left(\frac{v}{V}\right) \cdot t \right] \cdot \exp X$$

ここで、t=0のとき、c=c₀となるので、(計算式5)に代入すると(計算式6)となる。

(数6)

$$c_0 = \exp X$$

よって、(計算式6)を(計算式5)に代入し、(計算式7)となる。

(数7)

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{v \cdot t}{V}\right)$$

(計算式7)で、 $v \cdot t / V$ は置換するガスの体積は置換すべき体積の何倍となるかをあらわす。2倍で86%以上が置換され、5倍で99.3%以上が置換されることになる。置換ガスの体積が2倍以下では、酸化剤ガスの残る量が多くなり、5倍より多くなると置換ガスが無駄になるからである。

(停止工程1)では燃料ガスの供給を酸化剤ガスの供給停止よりも早く、または同時に停止させてるので、燃料ガスを無駄にすることなくより燃料エネルギーあたりの発電効率を高くすることができるのである。

以上の(停止工程1)が終了した後、(停止工程2)へ移行する。つまり、弁34を閉じ、原料ガスの供給を停止するのである。なお、スタック38からの電流の引き抜きはすでに述べたように(停止工程1)のプロワー39の停止と同じでも良いが、所定電圧で電力回路部43を制御するようにしても良い。

本実施の形態ではスタック38の単セルあたりの電圧が0.5V以上の時は電力回路部43で電流を引き抜き、0.5V未満の時は電流を引き抜かないように制御した。(停止工程2)で停止させておくと、触媒反応層2aは水素を含むガスで満たされるので電位は(水素電極比)0Vとなる。触媒反応層2cには不活性ガスである原料ガスが満たされているが、電解質1を介して水素が拡散していくので電位は(水素電極比)0Vとなる。よって、両極とも酸化や溶解の発生する高電位になることなく、停止ができるので、劣化が少なく、長期間性能を維持できるのである。

さらに、(停止工程3)へ移行する。すなわち、以上の(運転工程)

～（停止工程2）までは閉状態にあった開閉弁62を開け、さらに開閉弁51を開けるとともに、分配弁60および57を、バイパス管55および酸化剤ガス配管40a側へ連通するように切り替える。これにより原料ガスがスタック38のカソード側に供給されるとともに、バイパス管61を介することによりアノード側にも供給するされる。次に開閉弁51を再び閉じ、弁34を閉じる。これにより、スタック38内全体の内部に原料ガスが封止される。

（停止工程3）では圧力計59aと59bの変化をモニタリングしている。開閉弁49、51、57と58が閉じているため、スタック38の温度が低下するなどで、封入されているガス中の湿度成分が結露などを起こすと封入されている原料ガスの体積が減少し、スタック38の内部が負圧になる。スタック38の内部の圧力が負圧になると、空気等のガスが侵入しやすくなるだけでなく、電解質1や様々なガスケットが破損してしまう可能性がある。そこで、圧力計59aと59bで計測される値が一定以上変化すると、弁34を開き原料ガスを追加する。本実施の形態では圧力が5KPa変化したとき動作するようにした。スタック38の内部の圧力が所定値以下となると開閉弁34を開き、再び原料ガスを封入するのである。燃料ガスに原料ガスを追加すると水素濃度は減少するが、酸素等の高電位を示すガスの侵入を排除しているため、電極4aおよび4cの電位は低いまま維持できる。これにより、電極酸化や溶解による劣化を抑えるだけでなく、圧力変化によるスタック38の構成材料の破損も防ぐことができるので、高性能を長期間維持できるのである。

なお、上記の説明においては、圧力計59aと59bによりスタック38内の圧力を直接測定するものとして説明を行ったが、スタック38内の温度を測定する温度計などの手段を設け、これにより得られた測定

値に基づき、スタック 3 8 の内部圧力を間接的に求めるようにもよい。すなわち、カソード側のページが完了した後の温度 T 1 から測定時の温度 T 2 が差 ΔT が 5 °C 程度低くなった場合、圧力が下がったとみなして、開閉弁 3 4 を開き、再び原料ガスをスタック 3 8 内へ封入する。

最後に、（停止工程 3）が所定時間続いた後に、運転を再開するかどうかの判断を行う。DSS 運転のサイクルにしたがって運転を再開する場合は、再び（運転工程）へ復帰するが、長期間利用しないなどの理由により再開しない場合はシステムの主電源を切断する。

なお、本実施の形態では、不活性ガスとして、ガス清浄部 3 2 で清浄化した原料ガスを用いた。これは、原料ガスを用いるため、特別な装置がなくとも作り出せることができるので便利であるが、窒素ガスボンベ等を搭載し、窒素ガスなどの不活性ガスを用いても、同じ効果が得られる。また、本実施の形態では、酸化剤ガスおよび燃料ガスの通過経路に設けた加湿器 4 1 で、不活性ガスとしての原料ガスを加湿した。酸化剤ガスおよび燃料ガスの共通の通過経路に加湿器 4 1 を設けたことで、一つの加湿器で異なるガスの加湿ができる、より効果的である。また、不活性ガスとしての原料ガスは加湿をした。無加湿でもスタック 3 8 に供給する体積が比較的少なければ影響はわずかであるが、供給する体積が大きいと電解質 1 を乾燥させ、水素イオンの透過性を減少させてしまうので、本実施の形態では加湿した。したがって供給する体積が比較的少なければ、加湿は省略してもよい。

また、上記の構成において、バイパス管 6 1 および開閉弁 6 2 は省略した構成として、停止工程 3 を省く、停止工程 3 をカソード側のみに原料ガスを封止するものとして実施してもよい。

(実施の形態 2)

実施の形態 2 の燃料電池システムの動作を以下に説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの停止方法の一実施の形態について、図

5に示すフローチャートを用い説明する。基本的な構成や動作は実施の形態1と同じである。詳細な運転方法を以下に示す。（運転工程）は実施の形態1と同じである。

次に（停止工程1）を行った。（停止工程1）では、まずプロワー39を停止させるとともに、分配弁60で浄化後の燃料ガスをバイパス管55と清浄ガス配管36のいずれにも流れるようにし、分配弁57の切り替えによりスタック38に流れ込むガスは、バイパス管55からのガスがのみになるよう調節する。

これにより燃料ガスはスタック38に流れたまま、スタック38内の酸化剤ガスは不活性ガスとしての原料ガスに置換されるのである。所定時間後（停止工程2）にうつる。

（停止工程2）では、開閉弁57と58を閉じ、スタック38内部に不活性ガスとしての原料ガスを封入する。（停止工程2）では、燃料ガスは供給されているので水素も供給されている。原料ガスは封入されているので、燃料ガスから電解質1を拡散して原料ガス側に移動した水素は触媒反応層2c付近で滞留する。これにより、電極4cの電位はより早く、確実に下げることができる。より確実に電極の劣化を抑えることができる。（停止工程2）はあらかじめ定められた時間行っても良いが、本実施の形態ではスタックの単セルあたりの電圧が0.1V以下となったあと、（停止工程3）にうつることとした。本実施の形態の（停止工程2）では電極4aは常に0Vであるので、セルの電圧が電極4cの電位に等しい。電極4cが0.1Vとなると、拡散した水素で電極4cの電位は確実に下がったと言えるからで、燃料ガスを過不足なく利用できるので、エネルギーあたりの発電効率が高くなるのである。

次の（停止工程3）では開閉弁49と51を閉じスタック38内に燃料ガスを封入する。本実施の形態では、燃料ガスおよび原料ガスは開閉弁49お

より 5 1 の閉止によりスタック 3 8 内に封入されているため、（停止工程 3）の状態では対流等によりガスの出入りがないので、電極 4 a と 4 c の電位を低いまま保持できるため、より酸化や溶解による劣化が少ないので、より長期間性能を維持することができる。ある。

さらに（停止工程 4）にうつる。開閉弁 4 9、5 1、5 7 および 5 8 によりスタック 3 8 は外部とガスの対流等による出入りは無いが、わずかに酸素等が外部から拡散してくる。そこで、一定時間ごとに、ガス清浄部 3 2 により清浄化した原料ガスを、分配弁 6 0 により、バイパス管 5 5 と清浄ガス配管 3 6 のいずれにも流す。ここで、開閉弁 5 7 と 5 8 をわずかに開き、バイパス管 5 5 を通過した原料ガスをスタック 3 8 に送り込み、封入してあるガスとわずかに入れ替える。清浄ガス配管 3 6 を通過した原料ガスは燃料生成器 3 5 に送り込まれるが、燃料生成器 3 5 で反応が起きない構成または温度になるよう一定時間を選択することにより、原料ガスのまま燃料生成器 3 5 を通過させることができる。ここで、開閉弁 4 9 と 5 1 をわずかに開き、封入してある燃料ガスを原料ガスでわずかに置き換える。これにより、封入中に外部から拡散等で侵入してきた酸素等のガス濃度を低減させることができ、電極 4 a と 4 c の電位上昇を長期間抑えることができるので、長期停止中でも電極 4 a と 4 c の酸化または溶解による劣化を抑制でき、長期間性能が維持することができる。また、上記の構成において、バイパス管 6 1 および開閉弁 6 2 は省略した構成としてもよい。

（実施の形態 3）

実施の形態 3 の燃料電池システムの動作を以下に説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの停止方法の一実施の形態について、図 6 に示すフローチャートを用い説明する。基本的な構成や動作は実施の形態 1 または 2 と同じであるが、バイパス管 6 1 および開閉弁 6 2 は省略した構成であるものとする。

詳細な運転方法を以下に示す。発電および発熱を行う（運転工程）の基本条件は実施の形態1と同じである。ここで、電力回路部43でスタック38から引き抜かれる電流は、家庭等での電力の消費の大小に従って、制御部44で制御される。燃料電池システムから発電される電力を消費しなくなると、スタック38から引き抜かれる電流が減少するため、電圧が上昇する。電圧が開回路電圧0.88Vを超えると電極4cの酸化や溶解が発生してしまうので、（停止工程1）にうつる。つまり電圧が開回路電圧0.88Vを超える状態での運転を無くすことができるので、長期間性能を維持できるのである。

（停止工程1）は実施の形態1と同様であり、まずブロワー39を停止させるとともに、分配弁60で浄化後の燃料ガスをバイパス管55と清浄ガス配管36のいずれにも流れるようにし、分配弁57でスタック38に流れ込むガスはバイパス管55からのガスがすべてになるよう調節する。これにより燃料ガスはスタック38に流れたまま、スタック38内の酸化剤ガスは不活性ガスとしての原料ガスに置換されるのである。

所定時間後（停止工程2）にうつる。（停止工程2）では、ページ完了後も原料ガスを流したまま、開閉弁49と51を閉じ、スタック38に燃料ガスを封止する。これにより、燃料ガスの使用を少なくすることができる。さらに（停止工程3）にうつる。開閉弁57と58を閉じ、スタック38内部に不活性ガスとしての原料ガスを封入する。スタック38内において燃料ガスから電解質1を拡散して原料ガス側に移動した水素は触媒反応層2c付近で滞留する。これにより、電極4cの電位を確実に下げる所以である。確実に電極の劣化を抑えることができる。（停止工程3）の状態では対流等によりガスの出入りがないので、電極4aと4cの電位を低いまま保持できるため、酸化や溶解による劣化が少ないので、長期間性能を維持することができる。さらに（停止工程4）にうつる。

(停止工程4)では圧力計59aと59bの変化をモニタリングしている。開閉弁49、51、57と58が閉じているため、スタック38の温度が低下するなどで、封入されているガス中の湿度成分が結露などを起こすと封入されている原料ガスの体積が減少し、スタック38の内部が負圧になる。スタック38の内部の圧力が負圧になると、空気等のガスが侵入しやすくなるだけでなく、電解質1や様々なガスケットが破損してしまう可能性がある。そこで、圧力計59aと59bで計測される値が一定以上変化すると、開閉弁49または57を開き原料ガスを追加する。本実施の形態では圧力が5KPa変化したとき動作するようにした。停止中スタック38に原料ガスを流す動作は実施の形態2と同じである。スタック38の内部の圧力が所定値となると開閉弁49または57を開き、再びガスを封入するのである。燃料ガスに原料ガスを追加すると水素濃度は減少するが、酸素等の高電位を示すガスの侵入を排除しているため、電極4aおよび4cの電位は低いまま維持できる。これにより、電極酸化や溶解による劣化を抑えるだけでなく、圧力変化によるスタック38の構成材料の破損も防ぐことができるので、高性能を長期間維持できるのである。

なお、上記の説明においては、圧力計59aと59bによりスタック38内の圧力を直接測定するものとして説明を行ったが、スタック38内の温度を測定する温度計などの手段を設け、これにより得られた測定値に基づき、スタック38の内部圧力を間接的に求めるようにしてもよい。すなわち、カソード側のページが完了した後の温度T1から測定時の温度T2が差 ΔT が5°C程度低くなった場合、圧力が下がったとみなして、開閉弁49または57を開き、再び原料ガスをスタック38内へ封入する。

なお、以上の実施の形態1～3において、スタック38は本発明の燃料電池に相当し、燃料ガス配管37は本発明の燃料ガス配管に相当し、開閉弁49は本発明の燃料ガス開閉弁に相当し、これらが本発明の燃料

ガス供給手段を構成する。また酸化剤ガス配管 40a は本発明の酸化ガス配管に相当し、開閉弁 57 は本発明の酸化剤開閉弁に相当し、これらが本発明の酸化剤ガス供給手段を構成する。また原料ガス配管 33, バイパス管 55 は本発明の原料ガス配管に相当し、分配弁 56, 60 は本発明の原料ガス開閉弁に相当し、これらが本発明の原料ガス供給手段に相当する。また制御部 44 は本発明の制御手段に相当する。

また、オフガス管 48 は本発明のアノード側排出配管に相当し、開閉弁 51 は本発明のアノード側オフガス開閉弁に相当し、排気管 42 は本発明のカソード側排出配管に相当し、開閉弁 58 は本発明のアノード側オフガス開閉弁に相当する。また、バイパス管 61 は本発明の付加原料ガス配管に相当し、開閉弁 62 は本発明の付加原料ガス開閉弁に相当する。

また、以上の実施の形態 1～3 は、以下のような発明の実施の形態にも相当するものとしてもよい。すなわち、第 1 の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータとを具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料ガスと酸化剤ガスの供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスを燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換える燃料電池システムとすることにより、停止中の燃料電池の内部には酸素が存在しない、または酸素が少ない状態になるので、アノード電極は水素の電位（水素電極基準約 0V）、カソード極もアノードから拡散してくる水素により水素の電位となり、

両極とも電位を低く保つことができるので、停止による性能低下を抑制することができるのである。

また、第2の発明として、特に、第1の発明の燃料電池システムを、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給経路および排出経路に遮断弁を備え、燃料電池の停止時に燃料ガスと酸化剤ガスの供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスを燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置換して、遮断弁を閉じ、燃料ガスおよび燃料電池に対して不活性なガスを燃料電池内に封入できる燃料電池システムとすることにより、停止中は燃料電池内部と外部のガスの流れが遮断されているため、長期間停止させても燃料電池の電極の電位は低く保たれるので、停止による性能低下を抑制することができるのである。

第3の発明として、特に、第1の発明または第2の発明の燃料電池システムを酸化剤ガスおよび原料ガスの通過経路に加湿器を設け、加湿した酸化剤ガスおよび原料ガスを燃料電池に供給することができる燃料電池システムとすることにより、酸化剤ガスを一部または全部を置き換える不活性ガスとして、ガス清浄部で燃料電池に悪影響を与える成分を除去した原料ガスを使用する場合に、加湿した原料ガスを燃料電池内部に流すことができ、高分子電解質膜の乾燥を防ぐことができるので、停止中に発生する高分子電解質膜の乾燥による性能の低下を抑制することができるのである。

また、第4の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータとを具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り

出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料電池の電圧が0.88Vを超えると燃料ガスと酸化剤ガスの供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスを燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換える燃料電池システムの運転方法とすることにより、燃料電池の各電極の電位を必ず（水素電極基準で）0.88V以下とすることができますので、Ptなどの触媒の酸化および溶解を防ぐことができるので、性能を長期間維持することができるるのである。

また、第5の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータとを具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料ガスと酸化剤ガスの供給を同時または燃料ガスを停止した後酸化剤ガスを停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスを燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換える燃料電池システムの運転方法とすることにより、アノード電極は水素が満たされているので（水素電極基準）約0Vの電位となり、カソード電極は経路の圧力を低下させるまたはプロワーの慣性による酸化剤ガス供給があっても、不活性ガスで置き換えた後は、アノードから拡散してくる水素によりカソード電極の電位は（水素電極基準で）約0Vとなりので、停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。また、燃料ガスを酸化剤ガスよ

りも先に停止することにより、発電に使用しない水素の使用量を最小化できるので、よりエネルギー当たりの発電効率の高い燃料電池システムが実現できるのである。

また、第6の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータとを具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、酸化剤ガスの供給を停止した後、燃料ガスの供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスは燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換える燃料電池システムの運転方法とすることにより、カソードが不活性ガスで酸化剤ガスを置き換えている少なくとも最初の間はアノードに水素が流れているので、カソードから酸素がアノードに拡散してもアノード電極の電位はまったく変化を受けず（水素電極基準）約0Vを維持し、カソードには十分な量の水素が拡散するので、カソード電極の電位をすばやく確実に（水素電極基準）約0Vに低下させることができるので、カソード電極の性能向上を確実に起こすことができるので、停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。

また、第7の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータと、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給経路および排出経路に遮断弁を具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給

する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料ガスは供給を停止した後、遮断弁で燃料電池内部に燃料ガスを封入し、酸化剤ガスは供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスは燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換えた後、遮断弁で不活性なガスを封入し、一定時間後に、燃料ガス封入部および不活性ガス封入部に不活性ガスを注入する燃料電池システムの運転方法とすることにより、停止中に燃料電池内部のガスが結露や収縮または残留している酸素と水素の反応により体積が減少して内部の圧力が負圧または、アノードとカソードの圧力に差が発生しても、燃料ガス封入部や不活性ガス封入部に不活性ガスを注入することにより、内部の圧力が負圧またはアノードとカソードの圧力差を解消することができるので、高分子電解質膜等にかかる応力をなくすことができるので、停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。さらに、不活性ガスの注入時に、燃料ガスまたは酸化剤ガスの排出経路の遮断弁を開けることにより、封入ガスを不活性ガスにより入れ替えることができる。燃料電池の停止中に、ガスケットやセパレーター材を介して空気中の酸素が徐々に侵入してきても、燃料電池の外部に排出することができるのである。

また、第8の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータと、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給経路および排出経路に遮断弁を具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分

を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、燃料電池の電圧を測定する電圧測定部と、燃料電池の内部の圧力を測定する圧力測定部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料ガスは供給を停止した後、遮断弁で燃料電池内部に燃料ガスを封入し、酸化剤ガスは供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガスは燃料電池に対し不活性なガスで一部または全部を置き換えた後、遮断弁で不活性なガスを封入し、燃料電池の内部の圧力が一定以上変化した時は、燃料ガス封入部および不活性ガス封入部に不活性ガスを注入または遮断弁を開け燃料電池内部の空間を外部に開放する燃料電池システムの運転方法とすることにより、停止中に燃料電池内部のガスが結露や収縮または残留している酸素と水素の反応により体積が減少して内部の圧力が負圧または、アノードとカソードの圧力に差が発生しても、燃料ガス封入部や不活性ガス封入部に不活性ガスを注入することにより、内部の圧力が負圧またはアノードとカソードの圧力差を確実に解消することができるので、高分子電解質膜等にかかる応力をなくすことができるので、停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。さらに、不活性ガスの注入時に、燃料ガスまたは酸化剤ガスの排出経路の遮断弁を開けることにより、封入ガスを不活性ガスにより入れ替えることができ、燃料電池の停止中に、ガスケットやセパレーター材を介して空気中の酸素が徐々に侵入してきても、燃料電池の外部に排出することができるのである。

また、第9の発明として、高分子電解質膜と、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、電極の一方に少なくとも水素を含む燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素を含有する酸化剤ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータと、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給経路および排出経路に遮断弁を具備した燃料電池と、原料ガスから燃料電池に供給

する燃料ガスを生成する燃料生成器と、燃料電池に悪影響を与える成分を原料ガスから除去するガス清浄部と、燃料電池から電力を取り出す電力回路部と、ガスや電力回路部などを制御する制御部とを有する燃料電池システムにおいて、燃料電池の停止時に、燃料ガスは供給を停止した後、遮断弁で燃料電池内部に燃料ガスを封入し、酸化剤ガスは供給を停止し、燃料電池内部の酸化剤ガス経路には燃料電池に対し不活性なガスを流し、燃料電池の電圧が所定の電圧になった後、遮断弁で不活性なガスを封入する燃料電池システムの運転方法とすることで、アノード電極は確実に（水素電極基準で）約0Vに保つことができ、電圧はカソードの電位を検出することができ、カソードの電位を所定の電位になるまで確実に不活性ガスで置き換えることができるので、停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。

また、第10の発明によれば、特に、第1～9のいずれかの発明を、燃料電池に対して不活性なガスとして、燃料電池に悪影響を与える成分ガス清浄部で除去した原料ガスを用いる燃料電池システムまたは燃料電池システムの運転方法とすることにより、ポンベなど特別な装置を持つことなく、簡単に不活性ガスで酸化剤ガスを置換することができるので、簡単な構成で停止を行っても性能の低下を抑制できるのである。

（実施の形態4）

図8は本発明の実施の形態4における燃料電池システムの構成図である。

本発明の第4の実施の形態における燃料電池システムは、燃料ガスと酸化剤ガスを用いて発電を行う固体高分子形の燃料電池81と、原料ガスに水を添加して改質し水素に富んだ燃料ガスを生成する燃焼生成器82と、燃料生成器82に水を供給する水供給手段83と、燃料電池81からの排出燃料ガスを燃焼する燃焼器84と、酸化剤ガスとしての空気を燃料電池81のカソードに供給するプロア85と、ページ用空気供給手段86と、燃料生成器8

2から送出される流体を燃料電池81のアノードへ供給する燃料ガス供給流路と、燃料生成器82から送出される流体を燃料電池をバイパスして排出燃焼ガスを燃焼器へ供給するための経路へ導くためのバイパス管87への切り換えを行なう流路切換手段88と、燃料電池81から残余燃料ガスが排出される経路上の開閉弁89と、原料を燃料電池81のカソードへ供給する原料カソード供給手段810と、プロア85から燃料電池81への空気の入口側と燃料電池1から排出される空気の出口側を開閉する開閉弁を有するカソード閉止手段811とを備える。なお、ここで上記原料は、天然ガスに限定されるものでなく、都市ガス、メタン、プロパン等の炭化水素、メタン、エタノール等のアルコールに例示される少なくとも炭素及び水素から構成される化合物を含むものであればいずれの材料でも構わない。ただし、アルコール等の液体原料は気化された原料ガスが好ましい。

また、流路切換手段88がバイパス流路を形成し、燃料生成器82から送出される流体をバイパス管87へ供給するように設定された場合は燃料電池81への燃料ガスの入口側が閉止状態となるため、流路切換手段88と開閉弁89とからアノード閉止手段812が構成される。また、燃料電池81の内部構成は、図1、2に示すものと同様である。

以上のような構成を有する本実施の形態の燃料電池システムの動作を以下に説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの停止方法の一実施の形態について説明する。

燃料電池システムの運転時は、燃料生成器82は約640°C程度の温度に維持されて天然ガスと水から水素に富んだ燃料ガスを生成し、燃料ガスは供給流路を形成した流路切換手段88を経由して燃料電池81へ送られる。燃料電池81では燃料ガス中の水素とプロア85から開放状態のカソード閉止手段を経由して供給される空気中の酸素とを用いて発電が行われ、発電で消費されなかつた残余燃料ガスは開放状態の開閉弁89を経由して燃焼器84

へ送られ燃焼され燃料生成器 8 2 の温度維持を行うための熱源に用いられる。

燃料電池システムが発電を停止する際には、プロア 8 5 を停止して燃料電池 8 1 のカソードへの空気供給を停止し、燃料電池 8 1 の電圧が開回路電圧になる前に、原料カソード供給手段 8 1 0 は原料を燃料電池 8 1 のカソードへ供給を開始する。原料が燃料電池 8 1 のカソード内の空気をほぼ全量追い出したときにカソード閉止手段 8 1 1 を閉止状態にし、原料カソード供給手段 8 1 0 は原料を燃料電池 8 1 のカソードへ供給するのを停止する。

また、流路切換手段 8 8 はバイパス管 8 7 側へ切り替えられ、バイパス流路を形成するとともに開閉弁 8 9 を閉止状態にすることにより、燃料電池 8 1 のアノードに存在する燃料ガスを封入し、燃料生成器 8 2 への原料の供給を停止する。

一方、水供給手段 8 3 による燃料生成器 8 2 への水の供給は継続させる。燃料生成器 8 2 へ供給された水は燃料生成器 8 2 の熱で水蒸気となり、燃料生成器 8 2 内に残っている水素に富んだ燃料ガスを押し出し流路切換手段 8 8 、バイパス管 8 7 を経由して燃焼器 8 4 で燃焼させる。その後、次第に水素に富んだ燃料ガスの量が減少してくため燃焼器 8 4 での燃焼は停止するが、燃料生成器 8 2 の余熱で水蒸気の生成は継続される。

燃料生成器 8 2 で生成された水蒸気の量が燃料生成器 8 2 内の水素に富んだ燃料ガスを十分追い出す量に達し、かつ、燃料生成器 8 2 の温度が 400 °C 程度まで低下した時、水供給手段 8 3 による水の供給を停止してページ用空気供給手段 8 6 により空気を供給することにより燃料生成器 8 2 の中の水蒸気を押し出し流路切換手段 8 8 、バイパス管 8 7 を経由して燃焼器 8 4 から排出する。燃料生成器 8 2 や各部配管内部の水蒸気を追い出し切ったときページ用空気供給手段 8 6 は空気の供給を停止し、燃料電池システムの停止処理を完了する。

前記の 400 °C という温度は燃料生成器 8 2 に用いられる触媒がルテニウ

ムを主成分としている場合を想定しており、触媒が高温時に空気に触れて酸化することにより性能劣化を引き起こさないためにある程度の安全率を見込んで設定した温度である。そのため安全率の設定によっては温度は変化することは当然であり、また、触媒の種類が異なればおのずと違った温度に設定されるべきである。

次に、燃料電池システムを起動する場合は、流路切換手段 8 8 はバイパス流路を形成したまま原料を燃料生成器 8 2 、流路切換手段 8 8 、バイパス管 8 7 を経由して燃焼器 8 4 へ供給し燃焼を行なう。と同時に、水供給手段 3 は燃料生成器 8 2 へ水の供給を行なう。そして、燃焼器 8 4 により燃料生成器 8 2 が約 640 ℃に加熱され、原料から水素に富んだ燃料ガスに変換される。燃料生成器 8 2 に含まれる一酸化炭素除去部（図示せず）の温度が安定し、燃料ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度が燃料電池 8 1 のアノード電極を劣化させない程度（約 20 ppm）まで低下した時点で、開閉弁 8 9 を開き、流路切換手段 8 8 は燃料ガス供給流路側へ切替えられ、燃料ガスを流路切換手段 8 8 、燃料電池 8 1 、開閉弁 8 9 を経由して燃焼器 8 4 へ供給する。

同時にカソード閉止手段 8 1 1 を開放状態にし、プロア 8 5 は燃料電池 8 1 のカソードへ空気の供給を開始し、燃料電池 8 1 での発電を開始する。

以上のように、本実施の形態によれば、燃料電池システムの停止時において、実施の形態 1 ～ 3 と同様、流路切換手段 8 8 はバイパス流路を形成し開閉弁 8 9 を閉止状態にして燃料電池 1 のアノードに燃料ガスを封入することにより、窒素を用いない場合でも燃料電池 1 のカソードへ空気を流入させる事無く安全に停止できるので、燃料電池 8 1 のアノードを酸素の存在する酸化雰囲気に晒す事はない。さらに、原料カソード供給手段 8 1 0 は原料を燃料電池 1 のカソードへ供給しカソードの空気を追い出してから停止するため、燃料電池 8 1 において、高分子電解質膜を介してカソードからアノードへのガス拡散が発生しても、アノードに空気が混入しないため、アノード電位

が低く維持され、アノード触媒の溶出がなくなり、燃料電池システムの耐久性低下を招く事はない。

かつ、上記の原料によるカソードの空気排出動作を燃料電池 8 1 が開回路電圧に到達する以前に開始するため、カソード高電位によるカソード触媒の溶出も発生せず、燃料電池システムの耐久性低下を招かない。

また、カソード閉止手段 8 1 1 を閉止状態にすることにより、原料カソード供給手段 8 1 0 により燃料電池 8 1 のカソードへ供給した原料は封入されるため、停止期間が長くなつても外部から空気が燃料電池 8 1 へ到達する事は無く、長期停止時を含めて燃料電池システムの耐久性の低下を招く心配はない。

一方、燃料生成器 8 2 は最初に水蒸気で内部の燃料ガスを押し出し、温度が十分低下してから空気で水蒸気を追い出すため、高温状況下で可燃性ガスを内部に滞留させる危険性もなく、停止時に内部に水を滞留させないため、次回起動時に配管中に水がたまり燃料ガスの供給を不安定にすることもない。

そして起動時には、燃焼器 8 4 での燃焼を開始した後に流路切換手段 8 8 を燃料ガス供給流路側に切り替え、開閉弁 8 9 を開いて、燃料電池 1 に封入されていた燃料ガスを燃焼器 8 4 で燃焼させる事により、燃料電池 8 1 に封入されていた燃料ガスを外部へ放出する事がなく、燃料ガスが外部に排出される危険性は生じない。

(実施の形態 5)

図 9 は本発明の実施の形態 5 における燃料電池システムの構成図である。従来例もしくは本発明の実施の形態 4 と同じ構成要素には同じ番号を付与している。

本発明の実施の形態 5 における燃料電池システムは、原料を燃料電池 1 のアノードへ供給する原料アノード供給手段 8 1 3 をさらに備えた点が実施の形態 4 と異なる。

以上のような構成を有する本実施の形態の燃料システムの動作を以下に説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの停止方法の一実施の形態について説明する。

燃料電池システムの運転時は、燃料生成器82は約640°C程度の温度に維持されて天然ガスと水から水素に富んだ燃料ガスを生成し、燃料ガスは供給流路を形成した流路切換手段88を経由して燃料電池81へ送られる。燃料電池81では燃料ガス中の水素とプロア85から開放状態のカソード閉止手段を経由して供給される空気中の酸素とを用いて発電が行われ、発電で消費されなかつた残余燃料ガスは開放状態の開閉弁89を経由して燃焼器84へ送られ燃焼され燃料生成器82の温度維持を行うための熱源に用いられる。

燃料電池システムが発電を停止する際には、まず、プロア85を停止して燃料電池81のカソードへの空気供給を停止し、燃料電池81の電圧が開回路電圧になる前に、原料カソード供給手段810は原料を燃料電池81のカソードへ供給を開始する。原料が燃料電池81のカソード内の空気をほぼ全量追い出したときにカソード閉止手段811を閉止状態にし、原料カソード供給手段810は原料を燃料電池81のカソードへ供給するのを停止する。

次に、流路切換手段88はバイパス管87側へ切替えられ、バイパス流路を形成するとともに開閉弁89を開放状態のまま維持し、アノード閉止手段812は原料を燃料電池1のアノードへ供給する。原料が燃料電池81のアノード内の燃料ガスをほぼ全量追い出したときに開閉弁89を閉止状態にし、原料アノード供給手段813は原料を燃料電池81のアノードへ供給するのを停止する。

一方、燃料生成器82への原料の供給を停止し、水供給手段83による燃料生成器82への水の供給は継続させる。燃料生成器82へ供給された水は燃料生成器82の熱で水蒸気となり、燃料生成器82内に残っている水素に富んだ燃料ガスを押し出し流路切換手段88、バイパス管87を経由して燃

焼器 8 4 で燃焼させる。その後次第に水素に富んだ燃料ガスの量が減少していくため燃焼器 8 4 での燃焼は停止するが、燃料生成器 8 2 の余熱で水蒸気の生成は継続される。

燃料生成器 8 2 で生成された水蒸気の量が燃料生成器 2 内の水素に富んだ燃料ガスを十分追い出す量に達し、かつ、燃料生成器 8 2 の温度が 400°C 程度まで低下した時、水供給手段 8 3 による水の供給を停止してページ用空気供給手段 8 6 により空気を供給することにより燃料生成器 8 2 の中の水蒸気を押し出し流路切換手段 8 8、バイパス管 8 7 を経由して燃焼器 8 4 から排出する。燃料生成器 8 2 や各部配管内部の水蒸気を追い出し切ったときページ用空気供給手段 8 6 は空気の供給を停止し、燃料電池システムの停止生成を完了する。

前記の 400°C という温度は燃料生成器 8 2 に用いられる触媒がルテニウムを主成分としている場合を想定しており、触媒が高温時に空気に触れて酸化することにより性能劣化を引き起こさないためにある程度の安全率を見込んで設定した温度である。そのため安全率の設定によっては温度は変化することは当然であり、また、触媒の種類が異なればおのずと違った温度に設定されるべきである。

次に燃料電池システムを起動する場合は、流路切換手段 8 8 はバイパス流路を形成したまま原料を燃料生成器 8 2、流路切換手段 8 8、バイパス管 8 7 を経由して燃焼器 8 4 へ供給し燃焼を行なう。と同時に、水供給手段 8 3 は燃料生成器 8 2 へ水の供給を行なう。そして、燃焼器 8 4 により燃料生成器 8 2 が約 640°C に加熱され、原料から水素に富んだ燃料ガスに変換される。燃料生成器 8 2 に含まれる一酸化炭素除去部（図示せず）の温度が安定し、燃料ガス中に含まれる一酸化炭素の濃度が燃料電池 1 のアノード電を劣化させない程度（約 20 ppm）まで低下した時点で、開閉弁 8 9 を開き、流路切換手段 8 は燃料ガス供給流路側へ切替えられ、燃料ガスを流路切換手

段88、燃料電池81、開閉弁89を経由して燃焼器84へ供給する。

同時にカソード閉止手段811を開放状態にし、プロア85は燃料電池81のカソードへ空気の供給を開始し、燃料電池81での発電を開始する。

以上のように、燃料電池システムの停止時において、アノード閉止手段812は原料を燃料電池81のアノードへ供給し、原料が燃料電池81のアノード内の燃料ガスをほぼ全量追い出したときに開閉弁89を閉止状態にして原料を封入する事により、窒素を用いない場合でも燃料電池1のカソードへ空気を流入させる事無く安全に停止できるので、燃料電池1のアノードを酸素の存在する酸化雰囲気に晒す事はない。

さらに、発電停止時の最初に原料カソード供給手段810は原料を燃料電池81のカソードへ供給しカソードの空気を追い出してから停止するため、燃料電池81が固体高分子形であり固体高分子からなる電膜を介してカソードからアノードへのガス拡散が発生しても、アノードに空気が混入しないため、燃料電池システムの耐久性低下を招く事はない。かつ、上記の原料によるカソードの空気排出動作を燃料電池81が開回路電圧に到達する以前に開始するため、燃料電池1のカソード、アノード間に高い電位差が発生し、微弱電流がながれることによる電極の溶出も発生せず、燃料電池システムの耐久性低下を招かない。

また、カソード閉止手段811を閉止状態にすることにより、原料カソード供給手段810により燃料電池81のカソードへ供給した原料は封入されるため、停止期間が長くなっても外部から空気が燃料電池81へ到達する事は無く、長期停止時を含めて燃料電池システムの耐久性の低下を招く心配はない。

一方、燃料生成器82は最初に水蒸気で内部の燃料ガスを押し出し、温度が十分低下してから空気で水蒸気を追い出すため、高温状況下で可燃性ガスを内部に滞留させる危険性もなく、停止時に内部に水を滞留させないため、

次回起動時に配管中に水がたまり燃料ガスの供給を不安定にすることもない。

そして起動時には、燃焼器84での燃焼を開始した後に流路切換手段88は燃料ガス供給流路を形成し開閉弁89を開いて、燃料電池1に封入されていた燃料ガスを燃焼器84で燃焼させる事により、燃料電池81に封入されていた燃料ガスを外部へ放出する事がなく、燃料ガスが外部に排出される危険性は生じない。

なお、以上の実施の形態4～5において、燃料電池81は本発明の燃料電池に相当し、燃料生成器82は本発明の燃料生成器に相当する。また燃料生成器82と燃料電池81とを接続する配管は本発明の燃料ガス配管に相当し、流路切替手段は本発明の燃料ガス開閉弁に相当し、これらが本発明の燃料ガス供給手段を構成する。またカソード閉止手段811の空気の入口側の開閉弁は本発明の酸化剤ガス開閉弁に相当し、これと燃料電池とを接続する配管は本発明の酸化剤ガス配管に相当し、これらが本発明の酸化剤ガス供給手段を構成する。

また原料カソード供給手段は本発明の原料ガス開閉弁に相当し、これと燃料電池81とを接続する配管は本発明の原料ガス配管に相当し、これらは本発明の原料ガス供給手段を構成する。

また、アノード閉止手段812の燃料ガスの出口側の開閉弁89は本発明のアノード側オフガス開閉弁に相当し、これと燃料電池とを接続する配管は本発明のアノード側排出配管に相当する。またカソード閉止手段811の空気の出口側の開閉弁89は本発明のカソード側オフガス開閉弁に相当し、これと燃料電池とを接続する配管は本発明のカソード側排出配管に相当する。

またバイパス管87は本発明のバイパス手段に相当し、燃焼器84は本発明の燃焼器に相当する。

なお、原料アノード供給手段813を本発明の付加原料ガス開閉弁と

して、原料アノード供給手段 813 と燃料電池 81 とを接続する配管を本発明の付加原料ガス配管として用いることにより、実施の形態 4, 5 の構成において実施の形態 1 の停止工程 3 を行わせるようにしていよい。

また、以上の実施の形態 4 および 5 は、以下のような発明の実施の形態にも相当するものである。すなわち、第 1 の発明として、水素を含む燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させる燃料電池と、原料から前記燃料ガスを生成する燃料生成器と、前記燃料生成器に空気を供給するページ空気供給手段と、前記燃料電池のカソードに原料を供給する原料カソード供給手段と、前記燃料生成手段から前記燃料電池までの燃料ガス経路上に前記燃料電池をバイパスするバイパス手段と、前記燃料生成器から排出されるガスの経路を前記燃料ガス経路またはバイパス手段にいずれかに切替える切替手段と、前記燃料電池のアノードの入口及び出口を閉止するアノード閉止手段とを備え、前記燃料電池の発電を停止する際に前記原料カソード供給手段は前記燃料電池のカソードに原料を供給し、前記アノード閉止手段はアノードの入口及び出口を閉止し、かつ前記切替手段によりバイパス手段側に切替え、前記水供給手段により水を供給した後、前記ページ空気供給手段により空気を供給することを特徴とする燃料電池システムであってもよい。

また、第 2 の発明として、水素を含む燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させる燃料電池と、原料から前記燃料ガスを生成する燃料生成器と、前記燃料生成器に水を供給する水供給手段と、前記燃料生成器に空気を供給するページ空気供給手段と、前記燃料電池のカソードに原料を供給する原料カソード供給手段と、前記燃料電池のアノードに原料を供給する原料アノード供給手段と、前記燃料生成手段から前記燃料電池までの燃料ガス経路上に前記燃料電池をバイパスするバイパス手段と、前記燃料生成器から排出されるガスの経路を前記燃料ガス経路またはバイパス手段にいずれかに切替える切

替手段とを備え、前記燃料電池の発電を停止する際に、前記原料カソード供給手段は前記燃料電池のカソードに原料を供給し、前記原料アノード供給手段が前記燃料電池のアノードに原料を供給し、かつ前記切替手段によりバイパス手段側に切替え、前記水供給手段により水を供給した後、前記ページ空気供給手段により空気を供給することを特徴とする燃料電池システムとしてもよい。

また、第3の発明として、遅くとも前記燃料電池の電圧が開回路電圧に到達する以前に、前記燃料電池の停止動作を開始することを特徴とする第1または第2の発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第4の発明として、前記原料アノード供給手段は、前記原料カソード供給手段が前記燃料電池のカソードに原料の供給を開始した後に、前記燃料電池のアノードに原料の供給を開始することを特徴とする第2の発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第5の発明として、前記燃料電池のアノードの入口及び出口を閉止するアノード閉止手段を備え、前記アノード閉止手段は前記原料アノード供給手段が前記燃料電池のアノードに原料を供給した後、前記燃料電池のアノードの入口及び出口を閉止することを特徴とする第2から第4のいずれかの発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第6の発明として、前記燃料電池のカソードの入口及び出口を閉止するカソード閉止手段を備え、前記カソード閉止手段は記原料カソード供給手段が前記燃料電池のカソードに原料を供給した後、前記燃料電池のカソードの入口及び出口を閉止することを特徴とする第1から第5のいずれかの発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第7の本発明として、原料と、前記燃料電池のアノードから排出される残余燃料と、前記燃料生成器から前記バイパス手段を経由して供給される燃料との少なくとも1つを燃焼する燃焼器を備え、装置の起動時に、前記

燃焼器にて燃焼が開始された後に、前記アノード閉止手段は前記燃料電池のアノードの入口及び出口を開放することを特徴とする第1、第5または第6のいずれかの発明の燃料電池システムとしてもよい。

(実施の形態6)

本発明の燃料電池システムおよびその停止方法の説明に先だって、改めて、固体高分子電解質形の燃料電池の基本的な発電原理を概説すると共に、加湿原料ガスによって電解質膜の乾燥を防止する目的を理解するため、電解質膜の保水管理の必要性を説明する。

燃料電池は、水素ガス等の燃料ガスをアノードに、空気等の酸化剤ガスをカソードに供

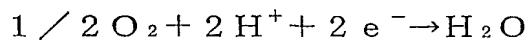
給することによりこれらを電気化学的に反応させて電気と熱を同時に生成するものである。

電解質膜としては水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜が利用され、この電解質膜の両面に配置された多孔質の触媒反応層は、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分としており、アノードの触媒反応層において下記の(12)式の反応が発生し、カソードの触媒反応層において下記の(13)式の反応が発生し、燃料電池全体として下記の(14)式の反応が発生する。

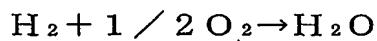
(化12)



(化13)



(化14)



即ち、(12)式の反応で生成した水素イオンを、電解質膜を介してアノードからカソードに輸送させると共に、外部回路を介してアノードからカソ

ードに電子を移動させ、カソードでは酸素ガスおよび水素イオン並びに電子が（13）式のように反応して水を生成すると共に、触媒反応による反応熱を得ることができる。

このように電解質膜には水素イオンを選択的に輸送する機能が必要であり、電解質膜に保水させることによって、電解質膜に含まれる水を移動経路として、アノードからカソードに水素イオンを輸送できるイオン伝導性が発現すると考えられている。

従って、水素イオン輸送能確保のため、電解質膜を保水せねばならない。電解質膜の乾燥化を防止して電解質膜の保水管理を適切に行うこととは、電解質膜の基本性能にかかわる重要な技術事項である。

次に、既存の高分子電解質形の燃料電池の構成につき図面を参照して説明する。

図10に電解質接合体（MEA；Membrane-Electrode Assembly）を備えた固体高分子電

解質形の燃料電池の断面図が示されている。

水素イオン伝導性を備えたパーカーフルオロカーボンスルfonyl酸からなる高分子電解質膜111の両面に、この電解質膜111を挟むようにアノード114aおよびカソード114cが配置されている。なお、参考番号の添え字aは水素ガス等の燃料ガス関与側のアノード114aに関連するものを示しており、添え字cは空気等の酸化剤ガス関与側のカソード114cに関連するものを示している。

アノード114aおよびカソード114cは共に二層膜構造を有しており、電解質膜111と接触する第一層膜は、多孔質カーボンに白金等の貴金属を担持した触媒と水素イオン伝導性を有する高分子電解質との混合物からなるアノード114aの触媒反応層112a（以下、触媒反応層112aという）およびカソード114cの触媒反応層112c（以下、触媒反応層11

2 c という) であり、これらの触媒反応層 1 1 2 a、1 1 2 c の外面に密着して積層する第二層膜は、通気性と電気伝導性を兼ね備えたアノード 1 1 4 a のガス拡散層 1 1 3 a (以下、ガス拡散層 1 1 3 a という) およびカソード 1 1 4 c のガス拡散層 1 1 3 c (以下、ガス拡散層 1 1 3 c という) である。

なお、MEA 1 1 7 は、電解質膜 1 1 1 およびアノード 1 1 4 a 並びにカソード 1 1 4 c で構成されており、このMEA 1 1 7 は機械的に固定されると共に、互いに隣接するMEA 1 1 7 同士が電気的に直列に接続される。

また、アノード 1 1 4 a の外面に接触してアノード 1 1 4 a に対する導電性セパレータ板 1 1 6 a (以下、導電性セパレータ板 1 1 6 a という) が配置され、カソード 1 1 4 c の外面に接触してカソード 1 1 4 c に対する導電性セパレータ板 1 1 6 c (以下、導電性セパレータ板 1 1 6 c という) が配置されている。

また、アノード 1 1 4 a およびカソード 1 1 4 c に反応ガスを供給して、反応後の反応生成ガスや反応に寄与しなかった余剰の反応ガスを運び去る溝(深さ: 0.5 mm) からなるアノード 1 1 4 a に対する燃料ガス流路 1 8 a (以下、ガス流路 1 8 a という) およびカソード 1 1 4 c に対する酸化剤ガス流路 1 8 c (以下、ガス流路 1 8 c という) が導電性セパレータ板 1 1 6 a、1 1 6 c のMEA 1 1 7との接触面に形成されている。

こうしてMEA 1 1 7 とセパレータ板 1 1 6 a と 1 1 6 c からなる燃料電池セル(単セル) 2 0 が形成される。

なお、燃料電池 1 2 1 の内部には、例えば燃料電池セル 1 2 0 が 1 6 0 セル程度積層されており、より具体的には、一方の燃料電池セル 1 2 0 の導電性セパレータ板 1 1 6 a の外面と、他方の燃料電池セル 1 2 0 の導電性セパレータ板 1 1 6 c の外面とが互いに向き合って接触して隣接するように燃料電池セル 1 2 0 は積層される。

また、導電性セパレータ板116aとこれに隣接する導電性セパレータ116cの接触面には、導電性セパレータ板116aに形成された溝（深さ：0.5mm）119aと、導電性セパレータ板116cに形成された溝（深さ：0.5mm）119cとからなる冷却水通路19が設けられている。

こうして冷却水通路119の内部を流れる冷却水によって導電性セパレータ板116a、116cの温度調整を行い、これらの導電性セパレータ116a、116cを介してMEA117の温度調整を可能にしている。

なお、導電性セパレータ板116a、116cとしては、例えば、20cm×32cm×1.3mmの外寸で、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板が用いられる。

また一方、MEA117の外周部のアノード側主面およびカソード側主面にそれぞれ、環状のゴム製のアノード114aの側のMEAガスケット115a（以下、MEAガスケット115aという）およびカソード114cの側のMEAガスケット115c（以下、MEAガスケット115cという）が設けられ、導電性セパレータ板116a、116cとMEA117の間を、MEAガスケット115a、115cによって封止させる。こうして、MEAガスケット115a、115cによってガス流路118a、118cを流れるガスのガス混合やガスリークが防止される。更には、MEAガスケット115a、115cの外側には冷却水通流用および燃料ガス通流用並びに酸化剤ガス通流用のマニホールド穴（図示せず）が形成されている。

以上のような燃料電池を使用した燃料電池発電装置のガス供給系の構成および動作について図面を参照しながら説明する。図11は、燃料電池発電装置の基本構成を示すブロック図である。

最初に、図11および図12を用いて、本発明の実施の形態6の燃料電池発電装置1100の基本構成を説明する。

燃料電池発電装置1100は主として、燃料生成器123に原料ガスを供

給するための原料ガス供給手段 122、燃料生成器 123 に水を供給するための第二の水供給手段 175、原料ガス供給手段 122 から供給された原料ガスおよび第二の水供給手段 175 から供給された水から改質反応によって水素リッチな燃料ガスを生成する燃料生成器 123、加湿器 123 に酸化剤ガス（空気）を供給するための空気供給手段としてのプロア 128、加湿器 124 に水を供給するための第一の水供給手段 174、プロア 128 から供給された空気を、燃料生成器 123 から供給された熱および第一の水供給手段 174 から供給された水によって加湿させる加湿器 134、燃料生成器 123 からアノード 114a に供給された燃料ガスおよび加湿器 124 からカソード 114c に供給された加湿酸化剤ガスを使って発電し、および熱を生成する燃料電池 121、原料ガス供給手段 122 および第一、第二の水供給手段 174、175 並びに燃料生成器 123 並びにプロア 128 並びに燃料電池 121 の適切な制御を制御する制御部 127、燃料電池 121 で生成された電力を取り出す回路部 125 およびこの回路部 125 の電圧（発電電圧）を測定する測定部 126 等から構成されている。

更に、燃料電池発電装置 1100 には、後ほど詳しく説明する第一の切り替え弁 129 および第一、第二、第三の遮断弁 130、131、132 が設けられ、制御部 127 によって制御されている。なお、図 11 中の点線は制御信号を示している。

次に、燃料電池発電装置の通常運転時（発電時）のガス供給の動作について説明する。

原料ガス供給手段 122 のガス清浄部 122p において原料ガスに含有する燃料電池の性能劣化物質を除去して原料ガスを清浄化させたうえで、原料ガス供給配管 163 を介して清浄化原料ガスが燃料生成器 123 に供給される。なおここでは、原料ガスにメタンガス、エタンガス、プロパンガスおよびブタンガスを含有する都市ガス 13A を使用するため、ガス清浄部 22p

で都市ガス 13A に含まれる付臭剤のターシャリップチルメルカプタン (TBM) およびジメチルサルファイド (DMS) 並びにテトラヒドロチオフィン (HTH) 等の不純物が吸着除去される。

また一方、第二の水供給手段 175 (例えば、水供給ポンプ) から燃料生成器 23 の内部に水が供給される。

こうして原料ガスと水蒸気から燃料生成器 123 の改質部 123e において改質反応によって水素ガスリッチな燃料ガス (改質ガス) が生成される。燃料生成器 123 から送出される燃料ガスは、第一の切り替え弁 129 によって燃料ガス供給配管 161 とアノード側入口 121a を連通させたうえで、燃料ガス供給配管 161 を介して燃料電池 121 のアノード側入口 121a に供給され、アノード 114a において (1) 式の反応に利用される。なお、第一の切り替え弁 129 は、アノード側入口 121a と燃料生成器 123 の間の燃料ガス供給配管 161 の途中に配置されている。

また、燃料電池 121 に供給された燃料ガスのうち、燃料電池 121 で発電反応に利用されなかつたものはアノード側出口 121b から送出されアノード排気配管 147 を介して開栓状態の第一の遮断弁 130 を通って燃料電池 121 の外部に導かれる。

なお、第一の遮断弁 130 は、アノード側出口 121b と水除去部 133 の間のアノード排気配管 147 の途中に配置されている。外部に導かれた残余の燃料ガスは、アノード排気配管 147 の途中の第二の逆止弁 148 (第二の逆止弁 148 は流れを許す方向) を通過すると共に、第一の逆止弁 141 によって第一の連結配管 164 の方向への逆流を防止される。そして、残余の燃料ガスは、アノード排気配管 147 に配置された水除去部 133 によって水を除去された後、燃料生成器 123 の燃焼部 (図示せず) に送られて、燃焼部の内部で燃焼される。なお、この燃焼によって発生する熱は、改質反応のような吸熱反応用の熱として利用される。

一方、酸化剤ガス供給手段としてのプロア 128 から酸化剤ガス供給配管 162 を介して加湿器 124 に供給された酸化剤ガス（空気）は、加湿器 124 において加湿処理された後、開栓状態の第二の遮断弁 131 を通って酸化剤ガス供給配管 162 を介して燃料電池 121 のカソード側入口 121c に供給され、カソード 114c において（2）式の反応に利用される。なお、第二の遮断弁 131 は、加湿器 124 とカソード側入口 121c の間の酸化剤ガス供給配管 162 の途中に配置されている。

加湿に必要な水は、第一の水供給手段 174（例えば、水供給ポンプ）から加湿器 124 の内部に補給され、加湿に必要な熱は、図 11 中に二重線で示された燃料生成器 123 から加湿器 124 に供給されている。燃料電池 121 に供給された加湿酸化剤ガスのうち、燃料電池 121 で発電反応に利用されなかつたものはカソード側出口 121d から開栓状態の第三の遮断弁 132 を通って燃料電池 121 の外部に導かれ、残余の酸化剤ガスはカソード排気配管 160 を介して再び加湿器 124 へ還流されて、還流酸化剤ガス中に含まれる水および熱を加湿器 124 の内部においてプロア 128 から送られる新気の酸化剤ガスに与える。なお、第三の遮断弁 132 は、カソード側出口 121d と加湿器 124 の間のカソード排気配管 160 の途中に配置されている。また加湿部 124 として、イオン交換膜を用いた全熱交換加湿器 134 と温水加湿器 135 が併用されている。

なおここで、原料ガス供給手段 122 およびプロア 128 並びに第一、第二の水供給手段 174、175 並びに燃料生成器 123 並びに燃料電池 121 の動作並びに第一の切り替え弁 129 の切り替え動作並びに第一、第二、第三の遮断弁 130、131、132 の開閉動作は、各種機器の検知信号（例えば、温度信号）に基づいて制御部 127 によって制御されて、適切な DSS 運転が実施されている。

こうして、アノード 114a の出力端子 172a（以下、出力端子 172

a という) およびカソード 114c の出力端子 172c (以下、出力端子 172c という) に回路部 125 が接続されて、回路部 125 に燃料電池 121 の内部で生成された電力が取り出されて、回路部 125 の発電電圧が測定部 126 にてモニタされている。

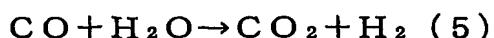
ここで、燃料生成器 123 の内部には、メタンガス等の原料ガスを、水蒸気を用いて改質する改質部 123e の他、改質部 123e から送出された燃料ガス中に含有される一酸化炭素ガス (COガス) の一部を変成反応によって除去する CO変成部 123f と、CO変成部 123f から送出された燃料ガス中のCOガス濃度を 10 ppm 以下に低下させ得る CO除去部 123g が備えられている。COガス濃度を所定濃度レベル以下に低減させて、燃料電池 121 の動作温度域において COガスによってアノード 114a に含まれる白金の被毒を防ぎ、その触媒活性の劣化が回避され得る。勿論、アノード 114a に白金ールテニウム等、耐COガス性を有する触媒を使用して触媒材料の面でも COガス被毒の対策を講じている。

メタンガスを原料ガスの例として燃料生成器 123 の内部の反応変遷をより具体的に説明すると、次のような反応が行われる。

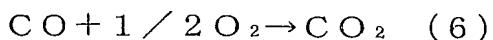
改質部 123eにおいて、(4) 式に示した水蒸気改質反応によって水素ガス (約 90%) と COガス (約 10%) が生成される。



続いて CO変成部 123fにおいて、このCOガスは二酸化炭素に酸化され、その濃度が約 5000 ppm まで減少させられる ((5) 式参照)。変成部 123f の下流側の CO除去部 123gにおいても COガスを酸化によって排除できるが、CO除去部 123g は、COガスの他、有用な水素ガスまでも酸化させるため、CO変成部 123fにおいて可能な限り COガス濃度を低下させる方が望ましい。



変成部 123f で除去しきれなかった残留するCOガスは、CO除去部123gで酸化して除去されその濃度を約10 ppm以下まで低下させられる（(6)式参照）。こうして、燃料電池121に用いられる燃料ガスとして使用に耐え得るCOガス濃度レベルに到達できる。因みに、燃料生成器123の全反応式を（7）式に示しておく。



次に、燃料電池発電装置100の起動開始時の動作について説明する。

燃料生成器123（改質部123e）の温度が640°C以下であれば、燃料生成器123（改質部123e）において（4）式の改質反応が発生されない。このため起動開始時においては、燃料ガスから送出されるガスはアノード側入口121aに導かれることなく、第一の切り替え弁129の切り替え動作によって燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147に、第一の連結配管164とこの途中に設けられた第一の逆止弁141を介して連通させて、燃料生成器123から送出されたガスを第一の逆止弁141（第一の逆止弁は流れを許す方向）を通してアノード排気配管147に導く。その後、このガスは第二の逆止弁148によってアノード側出口121bの方向への逆流を防止されて、水除去部133にて水除去された後、燃料生成器123の燃焼器に供給されて燃焼器の内部で燃焼させられる。これによって、燃料生成器123（改質部123e）の昇温を速やかに行えて、起動開始から発電までの時間を短縮できる。

更に、燃料電池発電装置1100の起動停止時の動作について説明する。

燃料電池発電装置1100の起動停止時には、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147に連通させ、燃料ガス供給配管161とアノード側入口121aを遮断する。また、第一、第二、第三の遮断弁130、131、132をそれぞれ閉じる。これによ

って起動停止後、燃料ガスを燃料電池 121 のアノード 114a に封入でき、かつ酸化剤ガスを燃料電池 121 のカソード 14c に封入できる。

以上、通常運転時（発電時）および起動開始時並びに運転停止時について燃料電池発電装置の基本構成のガス供給系の動作を概説したが、停止期間および発電期間を有して停止と発電を頻繁に交互に反復する燃料電池発電装置（例えば、家庭用の燃料電池発電装置）においては、燃料電池の停止期間から発電期間までの間の移行期間に燃料電池の内部を加湿した原料ガスの雰囲気に曝すことによって、燃料電池の停止時における電解質膜の乾燥化や長期保管でもたらされる酸素ガス混入に起因する燃料電池の局所燃焼という燃料電池の起動および停止の反復動作に関する技術的な課題を解消することができる。

なおここで、原料ガスの加湿とは、原料ガスの露点を燃料電池の稼働温度以上になるように、原料ガスの雰囲気を維持させることをいう。

以下、燃料電池の内部を、上記の移行期間に加湿原料ガスで曝すことを特徴とする燃料電池発電装置のガス供給系の構成例および動作例を説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池システムの起動方法の一実施の形態について説明を行う。

図 12 は、実施の形態 1 に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図であり、図 13 および図 14 は、図 12 の燃料電池発電装置のガス供給動作を説明するフローチャート図である。

燃料電池 121、第一の水供給手段 174、第二の水供給手段 175、原料ガス供給手段 122、燃料生成器 123、加湿器 124、インピーダンス測定器 173、回路部 125、測定部 126 および制御部 127 の構成については基本構成（図 10 より図 11 参照）にて説明したものと同様である。

但し、以下に説明する燃料電池発電装置は、加湿原料ガスの燃料電池 121 への導入配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータ等の

制御部127の入力センサを以下のようにした点で基本構成と相違しており、ここでは配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータ等の入力センサの変更点を中心に説明する。

図12において、燃料生成器123の出口直後の燃料ガス供給配管161の途中にガス流量を測定するためのアノード114aのマスフローメータ170a（以下、マスフローメータ170aという）が配置されている。なお、マスフローメータ170aの下流側であって燃料電池121のアノード側入口121aの上流側の第一の切り替え弁129は、燃料生成器123から延びてアノード側入口121aに連通する燃料ガス供給配管161の途中に配置される。

また、第一の切り替え弁129は、図11と同様に第一の逆止弁141を配置された第一の連結配管164を介してアノード排気配管147と連通される。なお、第一の連結配管164およびアノード排気配管147の接続部位の位置は、水除去部133と第二の逆止弁148の間にある。

アノード出口側121bから燃料生成器123に延びるアノード排気配管147の途中に第二の切り替え弁142が配置され、この第二の切り替え弁142の下流側であって水除去部133の上流側には、第一の遮断弁130および第二の逆止弁148がこの順番に、アノード排気配管147の途中に配置されている。

更に、加湿器124からカソード側入口121cに延びる酸化剤ガス供給配管162の途中には、第二の遮断弁131および第三の切り替え弁143がこの順番に設けられ、カソード側出口121dから加湿器121に延びるカソード排気配管160の途中には 第四の切り替え弁144および第三の遮断弁132がこの順番に設けられている。

加えて、第三の切り替え弁143は、第一の循環配管145を介してアノード排気配管147の途中と連結され、第四の切り替え弁144は、第二の

循環配管 146 を介して第二の切り替え弁 142 と連結されている。なお、第一の循環配管 145 およびアノード排気配管 147 の接続部位の位置は、水除去部 133 と第二の逆止弁 148 の間にある。

また、燃料電池 121 の内部の温度を検知する温度検知手段（Pt 抵抗体の熱電対が望ましい）171 は、図 12 に示すように燃料電池 21 のほぼ中央付近に配置され、燃料電池セル 120 中のカソード 114c の導電性セパレータ板 116c の内部に埋め込まれている（図 10 参照）。

また、後ほど詳しく説明する燃料電池 121 の電解質膜 111 の膜抵抗（導電率）を求めるため、出力端子 172a、172c に接続するインピーダンス測定器 173 が設けられている。

なお、出力端子 172a、172c に回路部 125 が接続されて、回路部 125 において燃料電池 121 の内部で生成された電力が取り出されて、回路部 125 の電圧（発電電圧）が測定部 126 でモニタされる。

ここで、マスフローメータ 170a の出力信号、温度検知手段 171 の出力信号（測定部 126 を介して）および出力端子 172a、172c の出力信号（インピーダンス測定器 173 を介して）は、制御部 127 に入力される。こうして、マスフローメータ 170a の出力信号に基づき原料ガスの流量が制御部 127 によってモニタされ、温度検知手段 171 の出力信号を測定部 126 で処理された処理信号に基づき燃料電池 121 の内部温度が制御部 127 によってモニタされ、出力端子 172a、172c の出力信号をインピーダンス測定器 173 で処理された処理信号に基づき電解質膜 111 の膜抵抗が制御部 127 によってモニタされている。また、制御部 127 によって以下に説明する第一、第二、第三、第四の切り替え弁 129、142、143、144 の切り替え動作および第一、第二、第三の遮蔽弁 130、131、132 の開閉動作は制御されている。

以下、燃料電池発電装置の停止保管動作および起動開始動作並びに発電開

始可否の確認動作並びに発電動作に分けて、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給の動作を、図12のブロック図および図13、図14のフローチャート図を参照しながら詳細に説明する。

[燃料電池発電装置の停止保管動作]

燃料電池発電装置1100の停止後、燃料電池121の内部を原料ガスによって充填封止の状態に保って燃料電池発電装置1100を長期保管させる。ここで、燃料電池発電装置1100の停止保管のため、切り替え弁および遮断弁を次のように動作させる（ステップS401）。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147と連通させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード側入口121aと遮断させる。また、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と連通させる一方、アノード側出口121bを第二の循環配管146と遮断させる。更に、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを第二の遮断弁131と連通させる一方、カソード側入口121cを第一の循環配管145と遮断させる。更にまた、第四の切り替え弁144を動作させてカソード側出口121dを第三の遮断弁132と連通させる一方、カソード側出口121dを第二の循環配管146と遮断させる。

こうして燃料電池21の内部に燃料ガスおよび酸化剤ガスを確実に封入することができる。なお、燃料電池21の内部は燃料電池稼働温度（70°C）以下で維持されており、通常は室温（約20°C～30°C）近くに保たれている。

[燃料電池発電装置の起動開始動作]

後ほど説明する加湿原料ガスによって燃料電池121の内部をページ処理させるため、最初に燃料電池121の触媒に悪影響を及ぼさないような原料ガスの選定および原料ガスの清浄化処置を行う（ステップS402）。

具体的には、燃料電池121の白金触媒を表面に吸着して、水素過電圧を上昇させることを防止する目的で、原料ガス中の不純物の除去、とりわけイオウ成分の除去は必要不可欠な清浄化処理である。また原料ガス自体の選択として、燃料電池121の白金触媒の活性阻害等をもたらさないガスを選定することが必要であり、この観点からメタンガス、プロパンガス、ブタンガスおよびエタンガス（またはこれらの混合ガス）の何れかのガスを使用することが望ましい。

次に、燃料電池121の内部を、稼働温度（70°C）まで昇温する（ステップS403）。

具体的な昇温方法として、例えば、ヒータ（図示せず）または燃料電池発電装置1100のコーチェネレーション給湯器（図示せず）の貯蔵温水を使用する。なお、燃料電池121の内部温度は、温度検知手段171の検知信号に基づいて制御部27によってモニタされ、燃料電池121の適切な昇温動作が制御される。

ここで、燃料電池121の内部温度が稼働温度（70°C）以上に達している否かを判定して（ステップS404）、昇温不足であれば（S404においてNo）、S403の昇温動作を継続させ、70°C以上に到達すれば（S404においてYes）、次のステップに進む。

続いて、燃料生成器123の内部を予備加熱させるため、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させる（ステップS405）。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁 129 を動作させて燃料ガス供給配管 161 をアノード排気配管 147 と連通させる一方、燃料ガス供給配管 161 をアノード側入口 121a と遮断させる。また、第二の切り替え弁 142 を動作させてアノード側出口 121b を第一の遮断弁 130 と連通させる一方、アノード側出口 121b を第二の循環配管 146 と遮断させる。更に、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を第一の循環配管 145 と遮断させる。更にまた、第四の切り替え弁 144 を動作させてカソード側出口 121d を第三の遮断弁 132 と連通させる一方、カソード側出口 121d を第二の循環配管 146 と遮断させる。

こうして燃料生成器 123 から送出され燃料ガス供給配管 161 を流れるガスを、第一の連結配管 164（第一の逆止弁 141 は流れを許す方向）およびアノード排気配管 147 を通って燃料生成器 123 の燃焼部に還流させ燃焼部の内部で燃焼させる。

これによって、所定温度範囲（燃料生成器 123（改質部 123e）において原料ガスおよび水蒸気から CO ガスを発生させることなく、しかも原料ガスの炭素析出をさせない温度範囲）まで燃料生成器 123 を予備加熱させる（ステップ S406）。

具体的な燃料生成器 123 の昇温温度の範囲として、次のような理由によって 300°C 以下である。もっとも効率的に原料ガスを加熱して加湿させる点から昇温温度の範囲は、好ましくは 250°C 以上である。

燃料生成器 23 の温度が 640°C を超えると、燃料生成器 123（改質部 123e）の改質反応によって原料ガスと水蒸気から水素ガスが生成し、このような水素ガスによって燃料電池 21 の内部をページ処理した場合、発電開始とともに水素ガスによって燃料電池 21 の内部で局所燃焼が発生する可能性がある。

燃料生成器123（改質部123e）の温度が640°C以下では、改質反応によって水素ガスは発生しないものの、500°C以上、640°C以下の温度の範囲内では燃料生成器123（改質部123e）において原料ガスを炭化させて原料ガスから炭素析出させる可能性があり、燃料生成器123（改質部123e）の温度を500°C以上の温度に保つておくことも好ましくない。加えて、燃料生成器123（改質部123e）の温度が300°C以下であれば、燃料生成器123（改質部123e）においてMEA117の触媒毒作用を有する一酸化炭素ガスが原料ガスおよび水蒸気から発生することがない。

以上の理由により燃料生成器123（改質部123e）の温度を300°C以下に保つて、この温度範囲で加湿させた原料ガスをページ処理用ガスとして使用することが好適である。

なお、燃料生成器123（改質部123e）の温度は、改質温度測定部（図示せず）の検知信号に基づいて制御部127によってモニタされて、燃料生成器123（改質部123e）の適切な昇温動作が図られる。

ここで、燃料生成器123（改質部123e）の温度が250°C～300°Cの範囲まで昇温したか否かを判定して（ステップS407）、昇温不足であれば（S407においてNo）、S406の燃料生成器123の予備加熱動作を継続させ、250°C～300°Cの範囲まで昇温したら（S407においてYes）、次のステップに進む。

燃料生成器123の予備加熱の後、燃料生成器123の内部を、原料ガス供給手段122から供給される原料ガスの露点を燃料電池121の稼働温度（70°C）以上に維持できるよう原料ガスを加湿処理できる状態に移行させる（ステップS408）。既に燃料生成器123は300°C近傍まで昇温されており、加湿に要する水は第二の水供給手段175から燃料生成器123に供給できるため、これらの熱と水によって燃料生成器123の内部で原料

ガスを加湿させることが可能である。

続いて、加湿原料ガス供給のため、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させる（ステップS409）。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147と遮断させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード側入口121aと連通させる。また、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と遮断させる一方、アノード側出口121bを第二の循環配管146と連通させる。更には、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを第二の遮断弁131と遮断させる一方、カソード側入口121cを第一の循環配管145と連通させる。更にまた、第四の切り替え弁144を動作させてカソード側出口121dを第三の遮断弁132と遮断させる一方、カソード側出口121dを第二の循環配管146と連通させる。

上記の弁動作を行った後、燃料生成器123から送出された加湿原料ガスは次のようにして燃料電池121の内部を加湿させて外部に導かれて、燃料電池121の内部を加湿原料ガスの雰囲気に置換するというページ処理が行われる（ステップS410）。

原料ガス供給手段122から供給される原料ガスはガス清浄部122pにおいて清浄化された後、原料ガス供給配管163を介して燃料生成器123に送られて、燃料生成器123の内部で加湿される。その後、加湿原料ガスは、燃料生成器123から送出され、燃料ガス供給配管161を介して燃料電池121のアノード側入口121aから燃料電池121の内部に流入して、アノード114aが加湿原料ガスの雰囲気に曝された後、加湿原料ガスは

アノード側出口 121d から送出されて燃料電池 121 の外部に流出する。続いて加湿原料ガスは、第二の切り替え弁 142 によって第二の循環配管 146 の方向に向きを切り替えて、この第二の循環配管 146 を通過し、第四の切り替え弁 144 によって燃料電池カソード側出口 121d の方向に向きを切り替えて再び燃料電池 121 の内部に再流入する。こうしてカソード 114c が加湿原料ガスの雰囲気に曝されて、原料ガスはカソード側入口 121c から送出されて燃料電池 121 の外部に再流出する。

その後、原料ガスは、第三の切り替え弁 143 によって向きを切り替えて第一の循環配管 145 の方向に流れて、アノード排気配管 147 に到達する。アノード排気配管 147 に到達した原料ガスは、第一、第二の逆止弁 141、148 によって逆流を防止されて、水除去部 133 の方向に導かれてこの水除去部 133 において加湿原料ガスから水除去された後、燃料生成器 123 の燃焼部に送られる。

すなわち加湿原料ガスは、図 12 中の太い点線のように燃料電池 121 のアノード側入口 121a およびアノード側出口 121b 並びにカソード側出口 121d 並びにカソード側入口 121c の順番に通過して燃料電池 121 の周囲を環状に流れてアノード排気配管 147 に至る。燃焼部に供給された燃料ガスは、燃焼部の内部で燃焼され、この燃焼で生成した熱は燃料生成器 123 の加熱に利用される。

加湿原料ガスのトータル供給量は、燃料電池 121 の内部空間のガス充填可能容積の少なくとも 3 倍以上必要であり、例えば、ガス充填可能容積が約 1.0 L であれば、加湿原料ガスの流量 1.5 L / 分でもって約 5 分間、これを燃料電池 121 の内部に供給すれば良く、このトータル供給量はマスフローメータ 170a の出力信号に基づいて制御部 127 によってモニタされている。

こうして燃料電池 121 の停止期間から発電期間までの間の移行期間に燃

料電池121の内部を加湿原料ガスに曝すことができ、停止保管中に乾燥した燃料電池121の電解質膜111を加湿できると共に、仮に停止保管中に燃料電池121の内部に酸素ガスが混入した場合、この酸素ガスによってもたらされる燃料ガスとの局所燃焼を未然に防止できる。

更に、燃料電池121の停止期間から発電期間までの間の移行期間に、燃料電池121の内部に加湿原料ガスを導くようにしたため、燃料電池121の内部を長期間、加湿原料ガスの雰囲気で曝すことがなく、燃料電池の電極の撥水性が損なわれない。

加えて、アノード114aに燃料電池121の停止保管中に混入した酸素ガスが万一残留すると、ルテニウム溶出をきたして触媒機能が失われるため、アノード114aを経てからカソード114cに導くという加湿原料ガスの導入経路を採用して酸化劣化され易いアノード114aの酸素ガスを優先的に排除する原料ガスの供給法は、触媒劣化防止の観点から理にかなっている。

また、図12の太い点線を付して示した单一の加湿原料ガス供給経路によってアノード114aとカソード114cの両方を加湿処理させることができ、ガス供給配管を簡素化できる。

燃料電池121の内部に充分、加湿原料ガスを供給した後、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させて（ステップS411）、燃料電池発電装置1100の燃料生成器123の加熱促進を図って、燃料生成器123（改質部123e）の内部温度を（4）式の改質反応可能な温度（約640℃以上）まで速やかに昇温させる。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管16

1をアノード排気配管147と連通させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード側入口121aと遮断させる。また、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と連通させる一方、アノード側出口121bを第二の循環配管146と遮断させる。更に、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを第二の遮断弁131と連通させる一方、カソード側入口121cを第一の循環配管145と遮断させる。更にまた、第四の切り替え弁144を動作させてカソード側出口121dを第三の遮断弁132と連通させる一方、カソード側出口121dを第二の循環配管146と遮断させる。

こうして燃料生成器123から燃料ガス供給配管161に送出されるガスを、第一の連結配管164（第一の逆止弁141は流れを許す方向）およびアノード排気配管147を通って燃料生成器123の燃焼部に還流させ燃焼部の内部で燃焼させる。これによって、所定温度範囲（改質反応によって原料ガスと水蒸気から水素ガスが生成する温度範囲；640°C以上）まで燃料生成器123を加熱させる（ステップS412）。

ここで、燃料生成器123（改質部123e）の温度が640°C以上に昇温したか否かを判定して（ステップS413）、昇温不足であれば（S413においてNo）、S412の加熱動作を継続させ、640°C以上に到達したら（S413においてYes）、次のステップに進む。

[燃料電池発電装置の発電開始可否の確認動作]

燃料生成器123の内部を640°C以上に昇温させた後、燃料電池121の内部温度の確認および燃料電池21の電解質膜11の導電率の確認を行つて、燃料電池発電装置1100の発電を開始して良いか否かを判定する。

第一の確認動作として、燃料電池121の内部温度が稼働温度（70°C）以上であるか否かを判定して（ステップS414）、昇温不足であれば（S414においてNo）、S404の昇温動作を再実行させて、70°C以上に

昇温したら（S 4 1 4においてY e s）、次にステップに進む。

第二の確認動作として、燃料電池121の電解質膜111の導電率を求めてこの導電率： $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上か否かを判定して（ステップS 4 1 6）、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 未満であれば（S 4 1 6においてN o）、電解質膜11の加湿不足であると判断してS 4 0 9およびS 4 1 0の動作を再実行させ（ステップS 4 1 7）、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であれば（S 4 1 6においてY e s）、次のステップに進む。

ここで、図面を参照して電解質膜の導電率の算出法および電解質膜の導電率と相対湿度の関係を説明する。

図15において、横軸に実抵抗成分 Z' をとり、縦軸にリアクタンス成分 Z'' をとって、燃料電池121（電極面積：144 cm²）に印加する交流電流の周波数を0.1 Hz～1 kHzの範囲で可変させて測定した燃料電池121の交流インピーダンスプロファイル図が示されている（交流法によるインピーダンス測定）。図15によれば、交流インピーダンスプロファイルは周波数1 kHzの交流電流において横軸（ Z' ）と交差するため、周波数1 kHzの交流電流におけるインピーダンスが電解質膜111の抵抗R_sを示すと推定される。即ち、図15は、交流インピーダンスを測定した所謂コールコールプロット（Cole-Cole plot）の模式図であり、この場合、半円と横軸の交点のうちの抵抗値の小さいもの（図15に示されたR_s）が電解質膜11の膜抵抗を意味する。

制御部127によって制御されるインピーダンス測定器173（図12参照）に接続された燃料電池121の出力端子172a、172cに対して、インピーダンス測定器173から測定用交流電圧（1 kHz）を印加する。これによって得られる燃料電池121の電解質膜111の交流インピーダンスに基づいて電解質膜111の導電率は推定され得る。具体的には、燃料電池セル120を、例えば110セル毎に交流電圧（1 kHz）を印加して交

流インピーダンスを測定して、この測定値と電解質膜 111 の膜厚および面積から電解質膜 111 の導電率を算出している。

このような算出法で得られた導電率が $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であれば、図 16 に基づいて次のような理由で燃料電池 121 は、発電開始可能な状態であると判定できる。

図 16 は、電解質膜 111 の温度を 80 °C に保った場合、横軸に高分子電解質膜（米国 DuPont 社の Nafion 112 の電解質膜であって膜厚は 50 μm）の相対湿度をとり、縦軸に電解質膜の導電率をとって両者の相関関係を示すものであって、電解質膜の相対湿度に電解質膜の導電率がどのように依存するかを説明するためのものである。

図 16 によれば、電解質膜を乾燥させるに伴って電解質膜の導電率がゼロに漸近する一方（相対湿度：20% 近傍）、電解質膜の湿度が増せば、導電率も単調に増加するという傾向が観察される。ここで、電解質膜の性能上、充分に保水された相対湿度を 50% 以上とみなすと、この相対湿度に対応する導電率は、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ である。

よって、このように電解質膜の導電率（例えば、Nafion 112 の電解質膜においては $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ）を電解質膜の保水状態を求める簡易的な指標として使用することができ、導電率に基づいて燃料電池 121 の発電開始の可否を予測し得ると言える。

こうして停止期間および発電期間を有する燃料電池の発電開始時期を燃料電池の温度に基づく判定に加え、燃料電池セルの電解質膜の導電率に基づく判定を実施するため、電解質膜の保水状態を的確に予測できて燃料電池発電装置の発電開始時期の判断の信頼性が向上させることができる。

[燃料電池発電装置の発電動作]

上記の確認動作の数値が所定値に到達した後（具体的には燃料電池 121 の温度が 70 °C 以上、電解質膜の導電率 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上

)、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させて燃料電池21を発電させる(ステップS418およびステップS419)。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をすべて開栓する。

この状態で第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147と遮断させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード側入口121aと連通させる。また、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と連通させる一方、アノード側出口121bを第二の循環配管146と遮断させる。そして、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを第二の遮断弁131と連通させる一方、カソード側入口121cを第一の循環配管145と遮断させる。更に、第四の切り替え弁144を動作させてカソード側出口121dを第三の遮断弁132と連通させる一方、カソード側出口121dを第二の循環配管146と遮断させる。

このような切り替え弁および遮断弁の動作によって燃料ガス供給配管161を介して燃料生成器123から送出される水素ガスリッチな燃料ガスを燃料電池121のアノード側入口121aに導入すると共に、アノード側出口121bから送出され、アノード114aで消費されなかった残余の燃料ガスを、アノード排気配管147を介して燃料電池121の燃料生成器123に還流させる。

一方、酸化剤ガス供給配管162を介して加湿器123から送出される加湿空気(加湿酸化剤ガス)を燃料電池121のカソード側入口121cに導入すると共に、カソード側出口121dから送出され、カソード114cで消費されなかった残余の酸化剤ガスを、カソード排気配管160を介して燃料電池121の加湿器124に還流させる。

こうして燃料ガスをアノード 114a に供給し、酸化剤ガスをカソード 114c に供給して、燃料電池 121 の内部にて水素イオンと電子を生成させて、出力端子 172a、172c を介して回路部 125 に電流を取り出すことができ、測定部 126 において発電電圧がモニタされる。

(実施の形態 7)

以下、燃料電池 121 の内部を、停止期間から発電期間までの間の移行期間に加湿原料ガスで曝すようにした燃料電池発電装置 1100 のガス供給系の他の構成例を説明するとともに、これにより、本発明の燃料電池の起動方法の一実施の形態について説明を行う。

図 17 は、実施の形態 7 に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図である。

燃料電池 121、第一の水供給手段 174、第二の水供給手段 175、原料ガス供給手段 122、燃料生成器 123、加湿器 124、インピーダンス測定器 173、回路部 125、測定部 126 および制御部 127 の構成については実施の形態 6 にて説明したものと同様である。

但し、実施の形態 7 は、加湿原料ガスの燃料電池 121 への導入配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータの配置を以下のように変更した点で実施の形態 6 (図 12) と相違しており、ここでは配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータの変更点を中心に説明する。

図 12 に示された第三の切り替え弁 143 とアノード排気配管 147 を繋ぐ第一の循環配管 145 を取り除く。また、ガス清浄部 122p の出口直後に第六の切り替え弁 154 を配置して、これによって清浄化原料ガスを加湿器 124 (原料ガス分岐配管 151) に送出する場合と燃料生成器 123 に送出する場合の切り替え動作を行う。加えて、加湿部 124 の内部を通って、第三の切り替え弁 143 と第六の切り替え弁 154 とを連通させる原料ガス分岐配管 151 が設けられている。更に、第一の切り替え弁 129 の下流

側であって燃料電池121のアノード側入口121aの上流側を繋ぐ燃料ガス供給配管161の途中に、第五の切り替え弁152を追加すると共に、この第五の切り替え弁152とアノード排気配管147を繋ぐ第二の連結配管153を設けている。なお、第二の連結配管153とアノード排気配管147との接続部位の位置は、第二の逆止弁148と水除去部133の間にある。また、マスフローメータ170a（図12参照）を取り除いて、ガス流量を測定するためのカソード114cのマスフローメータ170c（以下、マスフローメータ170cという）を加湿器124と第三の切り替え弁143の間であって原料ガス分岐配管151の途中に配置する。

以下、停止保管動作および起動開始動作並びに発電開始可否の確認動作並びに発電動作に分けて、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給動作を図17のブロック図および図18、図19のフローチャート図を参照しながら詳細に説明する。

〔燃料電池発電装置の停止保管動作〕

燃料電池発電装置の停止後、燃料電池121の内部を原料ガスによって充填封止の状態に保って長期保管する。ここで、燃料電池発電装置1100の停止保管のため、切り替え弁および遮断弁を次のように動作させる（ステップS801）。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161を第5の切り替え弁152と連通させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147と遮断させる。また、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と連通させる一方、アノード側出口121bを第二の循環配管146と遮断させる。更に、第三

の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。また、第四の切り替え弁 144 を動作させてカソード側出口 121d と第三の遮断弁 132 を連通させる一方、カソード側出口 121d と第二の循環配管 146 を遮断させる。加えて、第 5 の切り替え弁 152 を動作させてアノード側入口 121a を第一の切り替え弁 129 と連通させる一方、アノード側入口 121a をアノード排気配管 127 と遮断させる。

こうして燃料電池 121 の内部に燃料ガスおよび酸化剤ガスを確実に封入することができる。なお、燃料電池 121 の内部の温度は通常、室温（約 20 °C～30 °C）近くになっており、これは燃料電池稼働温度（70 °C）よりも低く保たれる。

〔燃料電池発電装置の起動開始動作〕

最初に、燃料電池 121 の触媒に悪影響を及ぼさないような原料ガスの選定および原料ガスの清浄化の処置を行う（ステップ S802）。原料ガス清浄化の方法および原料ガス選択の内容は実施の形態 6 と同様である。

次に、燃料電池 121 の内部を、稼働温度（70 °C）まで昇温する（ステップ S803）。なお、燃料電池 121 の内部の昇温方法は、実施の形態 6 で説明したものと同じである。

ここで、燃料電池 121 の内部温度が稼働温度（70 °C）以上にまで到達しているか否かを判定して（ステップ S804）、昇温不足であれば（S804において No）、S803 の昇温動作を継続させ、70 °C 以上に到達すれば（S804において Yes）、次のステップに進む。

続いて、第一の水供給手段 174 から加湿器 124 に供給される水および燃料生成器 123 から加湿器 124 に供与される熱を使用して、原料ガスを加湿器 124 の内部で加湿処理できる状態に移行させる（ステップ S805）。

具体的には、原料ガスの加湿に温水が必要であるが、加湿器124においては熱源としての燃焼器がないため、加湿器124の外部から適宜、熱を受け取ることを要する。実施の形態7においては、図17に二重線によって燃料生成器123から加湿器124の熱供給ラインが示されているように、燃料生成器123の燃焼器で発生する熱を加湿器124に与えることで加湿器124の昇温を図っている。

続いて、加湿原料ガスを燃料電池121の内部に供給するため、各種の遮断弁および切り替え弁を以下のように動作させる（ステップS806）。

第二の切り替え弁142に接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びに第四の切り替え弁144に接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第二の切り替え弁142を動作させてアノード側出口121bを第一の遮断弁130と遮断させる一方、アノード側出口121bと第二の循環配管146を連通させる。また、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを原料ガス分岐配管151と連通させる一方、カソード側入口21cを遮断弁131と遮断させる。更に、第四の切り替え弁144を動作させてカソード側出口121dを第二の遮断弁131と遮断させる一方、カソード側出口121dを第二の循環配管146と連通させる。加えて、第五の切り替え弁152を動作させてアノード側入口121aを第一の切り替え弁129と遮断せる一方、アノード側入口121aをアノード排気配管147と連通させる。更には、第六の切り替え弁154を動作させてガス清浄部122pと原料ガス分岐配管151を連通せる一方、ガス清浄部122pを燃料生成器123と遮断せる。

こうして清浄化原料ガスは、以下のような経路で燃料電池121の内部に供給され（ステップS807）、燃料電池121の内部を加湿原料ガスの雰囲気に置換するというページ処理が行われる。

原料ガス供給手段 122 から供給され、ガス清浄部 122p で清浄化された原料ガスは、原料ガス供給配管 163 を通って第六の切り替え弁 154 によって原料ガス分岐配管 151 の方向に向けられ、原料ガス分岐配管 151 を介して加湿器 124 に流入して、加湿器 124 の内部（正確には温水加湿器）で加湿される。

続いて加湿原料ガスは、第三の切り替え弁 143 によって燃料電池 121 のカソード側入口 121c の方向に向きを切り替えて燃料電池 121 の内部に流入する。こうしてカソード 114c を加湿原料ガスの雰囲気に曝して、この加湿原料ガスはカソード側出口 121d から外部に流出する。

加湿原料ガスはその後、第四の切り替え弁 144 によって第二の循環配管 146 の方向に向きを切り替えて燃料電池 121 の一邊に沿って原料ガスは第二の循環配管 146 を通過して、第二の切り替え弁 142 によって燃料電池 121 のアノード側出口 121b の方向に向きを切り替えて燃料電池 121 の内部に再流入する。こうしてアノード 114a を加湿原料ガスの雰囲気に曝して、この加湿原料ガスはアノード側入口 121a から外部に再流出する。

再流出後の加湿原料ガスは、第五の切り替え弁 152 によって第二の連結配管 153 の方向に向きを切り替えて、この第二の連結配管 153 を通ってアノード排気配管 147 に到達する。アノード排気配管 147 に到達した原料ガスは、第一、第二の逆止弁 141、148 によって逆流を防止されて、水除去部 133 の方向に導かれてこの水除去部 133 において加湿原料ガスから水除去された後、燃料生成器 123 の燃焼部に送られ、燃焼器の内部で燃焼させられる。

すなわち加湿原料ガスは、図 17 中の太い点線のように燃料電池 121 のカソード側入口 121c およびカソード側出口 121d 並びにアノード側出口 121b 並びにアノード側入口 121a の順番に通過して燃料電池 121

の周囲をコノ字状に流れてアノード排気配管 4 7 1 に至る。加湿原料ガスのトータル供給量は、燃料電池 1 2 1 の内部空間のガス充填可能容積の少なくとも 3 倍以上必要であり、例えば、ガス充填可能容積が約 1. 0 L であれば、加湿原料ガスの流量 1. 5 L / 分でもって約 5 分間、これを燃料電池 1 2 1 の内部に供給すれば良く、このトータル供給量はマスフローメータ 7 0 c の出力信号に基づいて制御部 1 2 7 によってモニタされる。

こうして燃料電池 1 2 1 の停止期間から発電期間までの間の移行期間に燃料電池 1 2 1 の内部を加湿原料ガスで曝すことができて、停止保管中に乾燥した燃料電池 2 1 の電解質膜 1 1 1 を加湿できると共に、仮に停止保管中に燃料電池 1 2 1 の内部に酸素ガスが混入した場合、この酸素ガスによつてもたらされる燃料ガスとの局所燃焼を未然に防止できる。

また、燃料電池 1 2 1 の停止期間から発電期間までの間の移行期間に、燃料電池 1 2 1 の内部に加湿原料ガスを導くようにしたため、燃料電池 1 2 1 の内部を長期間、加湿原料ガスの雰囲気で曝すことがなく、燃料電池 1 2 1 の電極の撥水性が損なわれない。

加えて、図 1 7 の太い点線で示すように单一の経路によって 1 アノード 1 4 a とカソード 1 1 4 c の両方を加湿処理させることができ、ガス供給配管を簡素化できる。

燃料電池 1 2 1 の内部に充分、加湿原料ガスを供給した後、燃料生成器 1 2 3 の加熱のため、切り替え弁および遮断弁を次のように動作させる（ステップ S 8 0 8）。

第二の切り替え弁 1 4 2 に接続する第一の遮断弁 1 3 0 および第三の切り替え弁 1 4 3 に接続する第二の遮断弁 1 3 1 並びに第四の切り替え弁 1 4 4 に接続する第三の遮断弁 1 3 2 をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁 1 2 9 を動作させて燃料ガス供給配管 1 6 1 をアノード排気配管 1 4 7 と連通させる一方、燃料ガス供給配管 1 6 1 を

第五の切り替え弁 152 と遮断させる。また、第二の切り替え弁 142 を動作させてアノード側出口 121b を第一の遮断弁 130 と連通させる一方、アノード側出口 121b を第二の循環配管 146 と遮断させる。更に、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。加えて、第四の切り替え弁 144 を動作させてカソード側出口 121d を第三の遮断弁 132 と連通させる一方、カソード側出口 121d を第二の循環配管 146 と遮断させる。また、第五の切り替え弁 152 を動作させてアノード側入口 121a を第一の切り替え弁 129 と連通させる一方、アノード側入口 121a をアノード排気配管 147 と遮断させる。

更に、第六の切り替え弁 154 を動作させてガス清浄部 122p を燃料生成器 123 と連通させる一方、ガス清浄部 122p を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。

上記の弁動作を行った後、燃料生成器 123 から送出されるガスを、第一の切り替え弁 129 で切り替えられて、第一の連結配管 164 およびアノード排気配管 147 を通って（第一の逆止弁 141 は流れを許す方向）、水除去部 133 で水除去された後、燃料生成器 123 に還流させてこの燃料生成器 123 の燃焼部で燃焼できるため、燃料生成器 123 の速やかに加熱でき（ステップ S80.9）、燃料生成器 123（改質部 123e）の内部温度を（4）式の改質反応可能な温度（約 640°C 以上）まで昇温させることができる。

ここで、燃料生成器 123 の温度が 640°C 以上に昇温したか否かを判定して（ステップ S81.0）、昇温不足であれば（S81.0において N o）、S80.9 の加熱動作を継続させ、640°C 以上に到達したら（S81.0において Y e s）、次のステップに進む。

[燃料電池発電装置の発電開始可否の確認動作]

燃料生成器 123 を 640 °C 以上に昇温させた後、燃料電池 121 の内部温度の確認および燃料電池 121 の電解質膜 111 の導電率の確認を行って、燃料電池発電装置 1100 の発電を開始して良いか否かを判定する。

第一の確認動作として、燃料電池 121 の内部温度が稼働温度 (70 °C) 以上であるか否かを判定して (ステップ S811) 、昇温不足であれば (S811において No) 、S803 の昇温動作を再実行させて (ステップ S812) 、70 °C 以上に昇温したら (S811において Yes) 、次にステップに進む。

第二の確認動作として、燃料電池 121 の電解質膜 111 の導電率を求めてこの導電率 : $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上か否かを判定して (ステップ S813) 、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 未満であれば (S813において No) 、電解質膜 111 の加湿不足であると判断して S806 および S807 の動作を再実行させ (ステップ S814) 、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であれば (S813において Yes) 、次のステップに進む。なお、電解質膜の導電率の測定法および電解質膜の導電率と相対湿度の関係については、実施の形態 6 において説明したものと同様である。

こうして停止期間および発電期間を有する燃料電池の発電開始時期を燃料電池の温度に基づく判定に加え、燃料電池セルの電解質膜の導電率に基づく判定を実施するため、電解質膜の保水状態を的確に予測できて燃料電池発電装置の発電開始時期の判断の信頼性が向上させることができる。

[燃料電池発電装置の発電動作]

上記の確認動作の数値が所定値に到達した後 (具体的には燃料電池 121 の温度が 70 °C 以上、電解質膜の導電率 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上) 、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させて燃料電池 121 を発電させる (ステップ S815 およびステップ S816) 。

第二の切り替え弁 142 に接続する第一の遮断弁 130 および第三の切り

替え弁 143 に接続する第二の遮断弁 131 並びに第四の切り替え弁 144 に接続する第三の遮断弁 132 をすべて開栓する。

この状態で第一の切り替え弁 129 を動作させて燃料ガス供給配管 161 をアノード排気配管 147 と遮断させる一方、燃料ガス供給配管 161 を第五の切り替え弁 152 と連通させる。また、第二の切り替え弁 142 を動作させてアノード側出口 121b を第一の遮断弁 130 と連通させる一方、アノード側出口 121b を第二の循環配管 146 と遮断させる。また、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。更に、第四の切り替え弁 144 を動作させてカソード側出口 121d を第三の遮断弁 132 と連通させる一方、カソード側出口 121d を第二の循環配管 146 と遮断させる。加えて、第五の切り替え弁 152 を動作させてアノード側入口 121a を第一の切り替え弁 129 と連通させる一方、アノード側入口 121a をアノード排気配管 147 と遮断させる。更に、第六の切り替え弁 154 を動作させてガス清浄部 122p を燃料生成器 123 と連通させる一方、ガス清浄部 122p を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。

こうして切り替え弁および遮断弁の動作によって燃料ガス供給配管 161 を介して燃料生成器 123 から水素ガスリッチな燃料ガスを燃料電池 121 のアノード側入口 121a に導入すると共に、アノード側出口 121b から送出され、アノード 114a で消費されなかった残余の燃料ガスを、アノード排気配管 147 を介して燃料電池 121 の燃料生成器 123 に還流させる。

一方、酸化剤ガス供給配管 162 を介して加湿器 123 から送出された加湿空気（酸化剤ガス）を燃料電池 121 のカソード側入口 121c に導入すると共に、カソード側出口 121d から送出され、カソード 114c で消費されなかった残余の酸化剤ガスを、カソード排気配管 160 を介して燃料電

池 121 の加湿器 124 に還流させる。

これによって燃料ガスをアノード 114a に供給し、酸化剤ガスをカソード 114c に供給して、燃料電池 121 の内部にて水素イオンと電子を生成させて、出力端子 172a、72c を介して回路部 125 に電流を取り出すことができ、測定部 126 において発電電圧がモニタされる。

(実施の形態 8)

以下、燃料電池 121 の内部を、停止期間から発電期間までの間の移行期間に加湿原料ガスで曝すことを特徴とする燃料電池発電装置のガス供給系の他の構成例を説明する。

図 20 は、実施の形態 3 に係る燃料電池発電装置の構成を示したブロック図である。燃料電池 121、第一の水供給手段 174、第二の水供給手段 175、原料ガス供給手段 122、燃料生成器 123、加湿器 124、インピーダンス測定器 173、回路部 125、測定部 126 および制御部 127 の構成については実施の形態 6 にて説明したものと同様である。

実施の形態 8 は、加湿原料ガスの燃料電池 121 への導入配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータの配置を変更した点で実施の形態 6 と相違しており、ここでは実施の形態 6 に対して導入配管および切り替え弁並びに遮断弁並びにマスフローメータの変更点を中心に説明する。

実施の形態 6 (図 12) において使用された第二、第四の切り替え弁 142、144 および第一、第二の循環配管 145、146 を取り除く。また、ガス清浄部 122p の出口直後に分流弁 155 が配置され、この分流弁 155 によって加湿器 123 の方向に流れる原料ガスの流量と燃料生成器 123 の方向に流れる原料ガスの流量の比率を決めることができる。加えて、加湿部 124 の内部を通って、第三の切り替え弁 143 と分流弁 155 とを連通させる原料ガス分岐配管 151 が設けられている。更に、またマスフローメータ 170a に加えて、マスフローメータ 170c が加湿器 124 と第三の

切り替え弁 143 の間であって原料ガス分岐配管 151 の途中に設けられている。

以下、停止保管動作および起動開始動作並びに発電開始可否の確認動作並びに発電動作に分けて、燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給動作を図 20 のロック図および図 21、図 22 のフローチャート図を参照しながら詳細に説明していく。

[燃料電池発電装置の停止保管動作]

燃料電池発電装置 1100 の停止後、燃料電池 121 の内部を原料ガスによって充填封止の状態に保って長期保管する。ここで、燃料電池発電装置 1100 の停止保管のため、切り替え弁および遮断弁を次のように動作させる（ステップ S1001）。

アノード側出口 121b に接続する第一の遮断弁 130 および第三の切り替え弁 143 に接続する第二の遮断弁 131 並びにカソード側出口 121d に接続する第三の遮断弁 132 をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁 129 を動作させて燃料ガス供給配管 161 をアノード排気配管 147 と連通させる一方、燃料ガス供給配管 161 をアノード側入口 121a と遮断させる。また、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。

こうして燃料電池 121 の内部に燃料ガスおよび酸化剤ガスを確実に封入することができる。なお、燃料電池 121 の内部は燃料電池稼働温度（70 °C）以下で維持されており、室温（約 20 °C～30 °C）近くに保たれている。

[燃料電池発電装置の起動開始動作]

燃料電池 121 の触媒に悪影響を及ぼさないような原料ガスの選定および原料ガスの清浄化処置を行う（ステップ S1002）。原料ガス清浄化の方針および原料ガス選択の内容は実施の形態 6 と同様である。

続いて、燃料電池121の内部を稼働温度（70°C）まで昇温する（ステップS1003）。なお、燃料電池121の内部の昇温方法は、実施の形態6で説明したものと同じである。

ここで、燃料電池121の内部温度が稼働温度（70°C）以上にまで到達しているか否かを判定して（ステップS1004）、昇温不足であれば（S1004においてNo）、S1003の昇温動作を継続させ、70°C以上に到達すれば（S1004においてYes）、次のステップに進む。

次に、燃料生成器123の内部を予備加熱させるため、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させる（ステップS1005）。

アノード側出口121bに接続する第一の遮断弁130および第三の切り替え弁143に接続する第二の遮断弁131並びにカソード側出口121dに接続する第三の遮断弁132をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁129を動作させて燃料ガス供給配管161をアノード排気配管147と連通させる一方、燃料ガス供給配管161をアノード側入口121aと遮断させる。また、第三の切り替え弁143を動作させてカソード側入口121cを第二の遮断弁131と連通させる一方、カソード側入口121cを原料ガス分岐配管151と遮断させる。更に、分流弁155を動作させて原料ガス供給配管163を流れる原料ガスを全量、燃料生成器123に導くように、原料ガス供給配管163を流れる原料ガス流量に対する燃料ガス供給配管161を流れる原料ガス流量の分流比率を1に設定する。

こうして燃料生成器123から送出されるガスを、第一の切り替え弁129の切り替え動作によって第一の連結配管164を通過させ（第一の逆止弁141は流れを許す方向）、アノード排気配管147を介して、第二の逆止弁148によって逆流を防いで燃料生成器23の燃焼部に還流させて燃焼部で燃焼させて、燃料生成器123を予備加熱させる（ステップS1006）。

燃料生成器 123 の予備加熱の昇温温度範囲については、実施の形態 6 で説明したものと同じ（燃料生成器 123（改質部 123e）の温度を 250 °C～300 °C の範囲に昇温）である。

ここで、燃料生成器 123（改質部 123e）の温度が 250 °C～300 °C の範囲まで昇温したか否かを判定して（ステップ S1007）、昇温不足であれば（S1007において No）、S1006 の燃料生成器 123 の予備加熱動作を継続させ、250 °C～300 °C の範囲まで昇温したら（S1007において Yes）、次のステップに進む。

燃料生成器 123 の予備加熱の後、燃料生成器 123 および加湿器 124 において原料ガス供給手段 122 から供給される原料ガスの露点を燃料電池 121 の稼働温度（70 °C）以上に維持できるよう原料ガスを加湿処理できる状態に移行させる（ステップ S1008）。燃料生成器 123 は 300 °C 近傍まで昇温されており、加湿に必要な水は第二の水供給手段 175 から燃料生成器 123 に供給され、これによって原料ガスを燃料生成器 123 の内部で加湿できる。同時に、第一の水供給手段 174 から加湿器 124 の内部に供給される水および燃料生成器 123 から加湿器 124 に供給される熱によって原料ガスを加湿器 124 の内部で加湿できる。

続いて、加湿原料ガス供給のため、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させる

（ステップ S1009）。

第二の切り替え弁 142 に接続する第一の遮断弁 130 および第四の切り替え弁 144 に接続する第三の遮断弁 132 をそれぞれ開く。

この状態で、第一の切り替え弁 129 を動作させてアノード側入口 121a を燃料ガス供給配管 161 と連通させる一方、アノード側入口 121a をアノード排気配管 147 と遮断させる。また、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と連通させる一

方、カソード側入口 121c を遮断弁 131 と遮断させる。更に、分流弁 155 を動作させて、ガス清浄部 122p から送出される清浄化原料ガスを加湿器 123 と燃料生成器 123 の両方にほぼ均等に導き得るように分流比率を 0.5 に設定する。

こうして、ガス清浄部 122p から送出された加湿原料ガスは以下のようにして燃料電池 121 の内部を加湿させて外部に導かれて、燃料電池 121 の内部を加湿原料ガスの雰囲気に置換するというページ処理が行われる（ステップ S1010）。

ガス清浄部 122p で清浄化され原料ガス供給配管 163 を介して送出される原料ガスは、原料ガス分岐配管 151 を流れる第一の原料ガスと燃料ガス供給配管 161 を流れる第二の原料ガスにほぼ均等（分流比率： 0.5）に分流される。

第一の原料ガスにおいては、ガス清浄部 122p から原料ガス供給配管 163 を介して送出される清浄化原料ガスは、分流弁 155 で分流され、原料ガス分岐配管 151 を通って加湿器 124 に導かれ、加湿器 124 において加湿される。その後、加湿原料ガスは、第三の切り替え弁 143 によって燃料電池 121 のカソード側入口 121c に向きを切り替えて原料ガス分岐配管 151 を介してカソード 114c に供給される。これによって燃料電池 121 のカソード 114c を加湿原料ガスの雰囲気に曝した後、加湿原料ガスはカソード側出口 121d から外部に流出する。流出後の加湿原料ガスは、カソード排気配管 160 を通って加湿部 124 に戻り、この加湿部 124 にて処理された後、適宜希釈されて大気に排出される。

第二の原料ガスにおいては、ガス清浄部 122p から原料ガス供給配管 163 を介して送出される清浄化原料ガスが分流弁 155 で分流されて、燃料生成器 123 に導かれ、燃料生成器 123 の内部で加湿される。その後、燃料生成器 123 から送出される加湿原料ガスは、第一の切り替え弁 129 に

よって燃料電池のアノード側入口 121a に向きを切り替えて燃料ガス供給配管 161 を介して燃料電池 121 のアノード 114a に供給される。これによってアノード 114a を加湿原料ガスの雰囲気に曝した後、加湿原料ガスはアノード出口 121b から燃料電池 121 の外部に流出する。流出後の加湿原料ガスは、アノード排気配管 147 を通って水除去部 133 にて水除去された後、燃料生成器 123 の燃焼部に戻され燃焼部で燃焼されて燃料生成器 123 の加熱に利用される。

ここで、加湿原料ガスのトータル供給量は、燃料電池 121 の内部空間のガス充填可能容積の少なくとも 3 倍以上必要であり、例えば、ガス充填可能容積が約 1.0 L であれば、加湿原料ガスの流量 1.5 L / 分でもって約 5 分間、これを燃料電池 121 の内部に供給すれば良く、このトータル供給量はマスフローメータ 170a およびマスフローメータ 170c の出力信号に基づいて制御部 127 でモニタされる。

こうして燃料電池 121 の停止期間から発電期間までの間の移行期間に燃料電池 121 の内部を加湿原料ガスで曝すことができて、停止保管中に乾燥した燃料電池 121 の電解質膜 111 を加湿できると共に、仮に停止保管中に燃料電池の内部に酸素ガスが混入した場合、この酸素ガスによってもたらされる燃料ガスとの局所燃焼を未然に防止できる。また、燃料電池 121 の停止期間から発電期間までの間の移行期間に、燃料電池 121 の内部に加湿原料ガスを導くようにしたため、燃料電池 121 の内部を長期間、加湿原料ガスの雰囲気で曝すことがなく、燃料電池の電極の撥水性が損なわれない。加えて、第一の原料ガスと第二の原料ガスは互いに混合することなく別個独立して、燃料電池 121 のカソード 114c に第一の原料ガスを通過させ、燃料電池 121 のアノード 114a に第二の原料ガスを通過させるように構成したため、アノード 114a およびカソード 114c の両方を確実に加湿処理できる。

燃料電池 121 の内部に充分、加湿原料ガスを供給した後、燃料生成器 123 を加熱させるため、切り替え弁および遮断弁を次のように動作させる（ステップ S1011）。

アノード側出口 121b に接続する第一の遮断弁 130 および第三の切り替え弁 143 に接続する第二の遮断弁 131 並びにカソード側出口 121d に接続する第三の遮断弁 132 をそれぞれ閉める。

この状態で、第一の切り替え弁 129 を動作させて燃料ガス供給配管 161 をアノード排気配管 147 と連通させる一方、燃料ガス供給配管 161 をアノード側入口 121a と遮断させる。また、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。分流弁 155 を動作させて原料ガス供給配管 163 を流れる原料ガスを全量、燃料生成器 123 に導くように、原料ガス供給配管 163 を流れる原料ガス流量に対する燃料ガス供給配管 161 を流れる原料ガス流量の分流比率を 1 に設定する。

こうして燃料生成器 123 から送出されるガスを、第一の切り替え弁 129 の切り替え動作によって第一の連結配管 164 を通過させ（第一の逆止弁 141 は流れを許す方向）、アノード排気配管 147 を介して、第二の逆止弁 148 によってアノード側出口 121b の方向への逆流を防いで燃料生成器 123 の燃焼部に還流させて燃焼部で燃焼させて、燃料生成器 123 を加熱させる（ステップ S1012）。

ここで、燃料生成器 123 の温度が 640°C 以上に昇温したか否かを判定して（ステップ S1013）、昇温不足であれば（S1013において N o ）、S1012 の加熱動作を継続させ、640°C 以上に到達したら（S1013において Y e s ）、次のステップに進む。

[燃料電池発電装置の発電開始可否の確認動作]

燃料生成器 123 の昇温完了の後、燃料電池 121 の内部温度の確認および燃料電池 121 の電解質膜 111 の導電率の確認を行って、燃料電池発電装置 1100 の発電を開始して良いか否かを判定する。

第一の確認動作として、燃料電池 121 の内部温度が稼働温度（70°C）以上であるか否かを判定して（ステップ S1014）、昇温不足であれば（S1014において No）、ステップ S1003 の昇温動作を再実行させて（ステップ S1015）、70°C以上に昇温したら（S1014において Yes）、次にステップに進む。

第二の確認動作として、燃料電池 121 の電解質膜 111 の導電率を測定してこの導電率： $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上か否かを判定して（ステップ S1016）、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 未満であれば（S1016において No）、電解質膜 111 の加温不足であると判断して S1009 および S1010 の動作を再実行させ（ステップ S1017）、 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上であれば（S1017において Yes）、次のステップに進む。

なお、電解質膜の導電率の測定法および電解質膜の導電率と相対湿度の関係については、実施の形態 6において説明したものと同様である。

こうして停止期間および発電期間を有する燃料電池の発電開始時期を燃料電池の温度に基づく判定に加え、燃料電池セルの電解質膜の導電率に基づく判定を実施するため、電解質膜の保水状態を的確に予測できて燃料電池発電装置の発電開始時期の判断の信頼性が向上させることができる。

[燃料電池発電装置の発電動作]

上記の確認動作が所定値に到達した後（具体的には燃料電池 121 の内部温度が 70°C 以上、電解質膜の導電率 $\sigma = 1.93 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上）、切り替え弁および遮断弁を以下のように動作させて燃料電池 21 を発電させる（ステップ S1018 およびステップ S1019）。

アノード側出口 121b に接続する第一の遮断弁 130 および第三の切り替え弁 143 に接続する第二の遮断弁 131 並びにカソード側出口 121d に接続する第三の遮断弁 132 をすべて開栓する。

この状態で、第一の切り替え弁 129 を動作させて燃料ガス供給配管 161 をアノード排気配管 147 と遮断させる一方、燃料ガス供給配管 161 をアノード側入口 121a と連通させる。また、第三の切り替え弁 143 を動作させてカソード側入口 121c を第二の遮断弁 131 と連通させる一方、カソード側入口 121c を原料ガス分岐配管 151 と遮断させる。加えて、分流弁 155 を動作させて原料ガス供給配管 163 を流れる原料ガスを全量、燃料生成器 123 に導くように、原料ガス供給配管 163 を流れる原料ガス流量に対する燃料ガス供給配管 161 を流れる原料ガス流量の分流比率を 1 に設定する。

こうした切り替え弁および遮断弁の動作によって燃料ガス供給配管 161 を介して燃料生成器 123 から送出された水素ガスリッチな燃料ガスを燃料電池 121 のアノード側入口 121a に導入すると共に、アノード側出口 121b から送出され、アノード 114a で消費されなかった残余の燃料ガスを、アノード排気配管 147 を介して燃料電池 121 の燃料生成器 123 に還流させる。また、酸化剤ガス供給配管 162 を介して加湿器 123 から加湿空気（酸化剤ガス）を燃料電池 121 のカソード側入口 121c に導入すると共に、カソード側出口 121d から送出され、カソード 114c で消費されなかった残余の酸化剤ガスを、カソード排気配管 160 を介して燃料電池 121 の加湿器 124 に還流させる。

これによって燃料ガスをアノード 114a に供給し、酸化剤ガスをカソード 114c に供給して、燃料電池 121 の内部にて水素イオンと電子を生成させて、出力端子 172a、72c を介して回路部 125 に電流を取り出すことができ、測定部 126 において発電電圧がモニタされる。

(実施例)

実施の形態 6～実施の形態 8に記載の加湿原料ガスのページ処理によってもたらされる燃料電池の性能安定化の効果を以下のような燃料電池 121 の特性評価 (MEA 117 の電圧評価) によって検証した。なお、この燃料電池 121 の特性評価においては、燃料電池発電装置 1100 の触媒材料として次のようなものを使用する。

脱硫触媒体の材質例としてはゼオライトを使用し、改質部 23e の改質触媒体例としては Ru / Al₂O₃ を使用し、変成部 23f の変成触媒体例としては Pt / Ce-ZrO_x (Pt = 2 wt %, Ce : Zr = 1 : 1, x = 3 または 4) を使用し、および CO除去部 23g の CO除去触媒体例としては Pt / Al₂O₃ および Ru / ゼオライトをハニカムにして Pt / Al₂O₃ (上流側) と Ru / ゼオライトを 1 : 1 で使用する。

また、燃料電池 121 のMEA 117 は、次のような製法で作ったものを使用する。

炭素粉末であるケッテンブラック (ケッテンブラックインターナショナル株式会社製の Ketjen Black EC、粒径 30 nm) 上に Pt 触媒を担持させて得られる触媒体 (50 重量% の Pt) 66 重量部を、水素イオン伝導材であって結着剤のパーフルオロカーボンスルфон酸アイオノマー (米国 Aldrich 社製の 5 重量% の Na⁺ 分散液) 33 重量部 (高分子乾燥重量) と混合して得られる混合物を成形して触媒反応層 12a、12c (10 ~ 20 μm) が形成される。

炭素粉末であるアセチレンブラック (電気化学工業株式会社製のデンカブラック、粒径 35 nm) を、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の水性ディスページョン (ダイキン工業株式会社製の D1) と混合し、乾燥重量として PTFE を 20 重量% 含む撥水インクを調製する。このインクを、ガス拡散層 113a、113c の基材となるカーボンペーパー (東レ株式会社

製のT G P H O 6 0 H) の上に塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用いて300°Cで熱処理してガス拡散層13a、13c(約200μm)を形成する。

こうして製作したガス拡散層13a、13cと触媒反応層12a、12cとを、高分子電解質膜111(米国DuPont社のNafion112の電解質膜)の両面に接合し、MEA117を完成させる。

このような燃料電池発電装置1100の触媒材料系において燃料電池121の起動(発電)停止の回数を4000回まで行い、加湿原料ガスのページ処理を行わない比較例と共に実施の形態6~8に記載の加湿原料ガスのページ処理例のMEA電圧の変化を以下の表に纏めて示している。なお、図23に、横軸に燃料電池の起動停止回数をとり、縦軸にMEA117の電圧をとって、加湿原料ページ処理例(実施の形態8)と比較例におけるMEA117の電圧変化の様子が示されている。

実施の形態6~8の加湿原料ガスによるページ処理によれば、発電および停止の反復動作に基づく局所燃焼等が防止できるため、MEA117の劣化が抑制されて起動停止回数に依存することなく長期間、燃料電池121の電圧が安定して維持される。

これに対して比較例においては、局所燃焼等によってMEA117の触媒劣化が進行して、起動停止回数が1000回以降においてMEA117の電圧の僅かの低下が観察され、更には、3000回以降においてMEA117が破壊(穴あき)されてMEA117の電圧が急峻に減少している。

(表1)

起動停止の回数	MEAの電圧(V)			
	1000回	2000回	3000回	4000回
実施の形態1の処理	45.6V	45.2V	45.2V	45.0V
実施の形態2の処理	45.9V	45.5V	45.3V	44.8V
実施の形態3の処理	45.7V	45.3V	45.2V	45.1V
比較例(加湿なし)	45.6V	42.0V	40.0V	28.9V

なお、上記の各実施の形態において、燃料電池発電装置1100は本

発明の燃料電池システムに相当し、燃料電池 121 は本発明の燃料電池に相当し、燃料ガス供給配管 161 は本発明の燃料ガス配管に相当し、第一の切替弁 129 は本発明の燃料ガス開閉弁に相当し、これらは本発明の燃料ガス供給手段を構成する。

また、酸化ガス供給配管 162 は本発明の酸化剤ガス配管に相当し、第二の遮断弁 131 は本発明の酸化剤ガス開閉弁に相当し、これらは本発明の酸化剤ガス供給手段を構成する。

また、原料ガス供給配管 151 と、第三の切り替え弁 143 と燃料電池 121 のカソード側入口との間を接続する配管とは、本発明の原料ガス配管に相当し、第三の切り替え弁 143 は本発明の原料ガス開閉弁に相当し、これらは本発明の原料ガス供給手段を構成する。

また、第二の切替弁 152 は本発明のアノード側オフガス開閉弁に相当し、第二の連結配管 153 は本発明のアノード側排出配管に相当する。また第四の切替弁 144 は本発明のカソード側オフガス開閉弁に相当し、第二の循環配管 146 は本発明のカソード側排出配管に相当する。

さらに第二の循環配管 146 は本発明の付加原料ガス配管に相当し、第四の切替弁 144 および第二の切替弁 142 は本発明の付加原料ガス開閉弁に相当する。また制御部 127 は本発明の制御手段に相当する。

また、以上の実施の形態 6～8 は、以下のような発明の実施の形態にも相当するものとしてもよい。すなわち、第 1 の発明として、燃料ガス流路を有する燃料電池と、原料ガスを供給する原料ガス供給手段とを備え、前記燃料電池の発電期間には、前記燃料ガス流路に前記原料ガスから生成される燃料ガスを供給することによって前記燃料電池を発電させ、停止と発電を交互に反復する燃料電池における停止期間から発電期間までの間の前記燃料電池の移行期間には、前記原料ガス供給手段から送出された原料ガスを加湿して、この加湿された原料ガスの雰囲気に前記燃料電池の内部を曝す燃料電池発

電装置としてもよい。

また、第2の発明として、前記燃料ガス流路に前記原料ガスを流通させることによって前記燃料電池の内部の電解質膜を前記原料ガスの雰囲気に曝す第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第3の発明として、前記原料ガスの露点を前記燃料電池の稼働温度以上に維持できるように、前記原料ガスを加湿する第2の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第4の発明として、前記原料ガス供給手段はガス清浄部を備え、前記ガス清浄部によって前記原料ガス中のイオウ成分を除去した後、前記原料ガスの雰囲気に前記燃料電池の内部を曝す第1から第3のいずれかの発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第5の発明として、前記原料ガスは、メタンガス、プロパンガス、ブタンガスおよびエタンガスのうちの何れかのガスである第4の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第6の発明として、前記原料ガス供給手段から供給される前記原料ガスと水蒸気とから前記燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器を備え、前記移行期間に前記原料ガス供給手段から送出された原料ガスを、前記燃料生成器の内部で加湿する際に、前記燃料生成器において前記原料ガスを炭化させる下限温度よりも低く、前記燃料生成器の温度を維持する第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第7の発明として、前記燃料生成器の温度を300°C以下に維持する第6の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第8の発明として、前記燃料電池の内部に電解質膜を挟むアノードとカソードが配置され、前記アノードを前記原料ガスの雰囲気に曝した後、前記カソードを前記原料ガスの雰囲気に曝す第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第9の発明として、前記原料ガス供給手段から供給される前記原料ガスと水蒸気とから前記燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器を備え、前記原料ガスを前記燃料生成器の内部で加湿する第8の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第10の発明として、前記燃料電池の内部に電解質膜を挟むアノードとカソードが配置され、前記カソードを前記原料ガスの雰囲気に曝した後、前記アノードを前記原料ガスの雰囲気に曝す第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第11の発明として、前記カソードに供給する、前記燃料ガスとの発電反応用の酸化剤ガスを加湿する加湿器を備え、前記原料ガスを前記加湿器で加湿する第10の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第12の発明として、前記燃料電池の内部に電解質膜を挟むアノードとカソードが配置され、前記カソードを前記原料ガスから分流する前記第一の原料ガスの雰囲気に曝すと共に、前記アノードを前記原料ガスから分流する前記第二の原料ガスの雰囲気に曝す第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第13の発明として、前記原料ガス供給手段から供給される前記原料ガスと水蒸気とから前記燃料電池に供給する燃料ガスを生成する燃料生成器および前記カソードに供給する酸化剤ガスを加湿する加湿器を備え、前記第一の原料ガスを前記加湿器の内部で加湿し、前記第二の原料ガスを前記燃料生成器の内部で加湿する第12の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第14の発明として、前記燃料電池の内部に電解質膜を備え、前記電解質膜の導電率に基づいて前記発電期間を開始させる第1の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

また、第15の発明として、前記燃料電池の内部における所定の相対湿度に対応する前記電解質膜の導電率に基づいて前記発電期間を開始させる第1

4の発明の燃料電池発電装置としてもよい。

(実施の形態9)

本発明の実施の形態9の燃料電池システムを、図24を参照しながら説明する。図24は、本実施の形態の燃料電池システムの構成図である。

燃料電池スタック201は、単電池(C1～Cn)を複数個(n個)積層して構成されている。単電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、及び前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板からなる。

燃料電池スタックにおける空気極側には、燃料電池スタックの電圧および内部抵抗に基づき酸化剤ガスの供給量を制御する酸化剤ガス制御装置202、酸化剤ガスを加湿する加湿部として全熱交換式加湿器209および温水式加湿器2010を設置した酸化剤ガス供給配管2013が接続されている。

一方、燃料極側には、原料ガスから燃料ガスを生成する燃料生成器203および原料ガスを清浄化するガス清浄部208を設置した燃料ガス供給配管2012が接続されている。

また、燃料ガス供給配管2012および酸化剤ガス供給配管2013には、ガスの流路を切り換える電磁弁2071～2079が設置されている。燃料電池スタック1の集電板(図示せず)には電力回路部6が接続され、各単電池(C1～Cn)の電圧は電圧検知装置204により検知され、単電池の内部抵抗は高周波抵抗計2011などの測定部により測定される。制御部205は、燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部、および測定部を制御し、特に、検出された電圧および内部抵抗に基づいて電力回路部206において出力される電力量、燃料生成器203で生成する燃料ガス量、電磁弁2071～2079における弁の開閉を制御する。

次に、上述した本実施の形態の燃料電池システムの運転方法を表2および図25～29を参照しながら説明する。表2は、本実施の形態の燃料電池シ

システムの運転方法の工程（シーケンス）を示し、図25～29は、それぞれ表2の各ステップにおける単電池の内部抵抗の平均値、燃料電池スタックの温度、発電電力、および単電池の電圧の平均値の推移を示す。なお、ここでは、単電池を70個積層した場合（n=70の場合）を示す。

（表2）

	ステップ 1	ステップ 2	ステップ 3	ステップ 4	ステップ 5	ステップ 6	ステップ 7
運転 モード	通常	ガス置換	乾燥	停止	昇温・ 湿润	ガス置換	通常
燃料極側	SRG(wet)	SRG(wet)	不活性 ガス(dry)	封止	不活性 ガス(wet)	SRG(wet)	SRG(wet)
空気極側	空気(wet)	不活性 ガス(dry)	不活性 ガス(dry)	封止	不活性 ガス(wet)	不活性 ガス(wet)	空気(wet)

まず、通常運転時（ステップ1）では、空気極に加湿空気が供給され、燃料極に加湿改質ガス（SRG）が供給されて、発電が行われる。このとき、電池温度は70°Cであり、各単電池の平均電圧は約0.75Vであり、発電電力は1kWである。

この燃料電池システムの運転を停止する場合には、停止前に乾燥した不活性ガスを燃料電池スタックに供給し、単電池の内部抵抗を $1.0\Omega \cdot cm^2$ 以上とする工程（1）を含む操作を行う。

この操作により、停止時において、電極内における局部電池の形成を抑制することができる。また、停止中に外部より酸素が混入した場合でも高分子電解質膜のプロトン伝導性が小さく反応性が低いため、空気極の酸化、空気極への不純物の吸着、および燃料極における触媒成分の溶出による電極の劣化を抑制することができる。

工程（1）における単電池の内部抵抗は、 $1.0 \sim 3.0\Omega \cdot cm^2$ であるのが好ましい。 $3.0\Omega \cdot cm^2$ を超えると、停止時の乾燥と起動時の加湿と

を繰り返した場合に、水分量の変化が大きくなり、高分子電解質膜の膨潤と収縮の繰り返しによる体積変化が大きくなり、電極が破損しやすくなる。

まず、ステップ2では、空気極に供給するガスを乾燥した不活性ガスに切り替え、外部出力を停止する。このとき、電池電圧は徐々に低下し、単電池の平均電圧は約0.10～0.15Vとなる。これは、空気極内部が不活性ガスに置換され、燃料極の水素が空気極に自然拡散することにより両極の電位が近づくためである。なお、通常の燃料電池の構成では空気極の流路体積と燃料極の流路体積はほぼ同じであり、水素と酸素が拡散し反応すると水素の方が過剰に存在するため、両極の電位は標準水素電極に対して0Vに近づく。

次に、ステップ3では、燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が1.0Ω・cm²以上になるまで両極に乾燥した不活性ガスを供給する。ステップ2および3では、燃料電池スタックの温度は70℃に維持されている。

すなわち、表1では、上述した工程(1)は、ステップ3に相当する。

燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が1.0Ω・cm²以上であるステップ4では、燃料極および空気極のガス流路を封止し、ガスの流通を止め、電池温度を低下させ、運転を停止する。

燃料電池システムの運転を開始する場合は、発電開始前に燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給し、単電池の内部抵抗を0.3Ω・cm²以下とする工程(2)を含む操作を行う。この操作により、起動時において、熱の発生による内部抵抗の増大を抑制できる。

工程(2)における単電池の内部抵抗は0.1～0.3Ω・cm²であるのが好ましい。運転時における単電池の内部抵抗は0.1Ω・cm²程度である。

ステップ5では、燃料電池スタックを昇温しながら燃料電池スタックにおける単電池の内部抵抗が0.3Ω・cm²以下になるまで、加湿した不活性ガスを空気極および燃料極に供給する。このステップ5により、停止中に乾燥

状態であった高分子電解質膜が加湿され燃料電池スタックが発電可能な状態に戻る。

すなわち、表1では、上述した工程（2）は、ステップ5に相当する。

ステップ6では、燃料極に供給するガスを加湿した改質ガス（SRG）に切り替え、単電池の平均電圧が約0.10～0.15Vの状態でしばらく運転する。このとき、自然拡散により水素が燃料極から空気極に移動することにより、電極触媒が還元・清浄化される。

そして、ステップ7では、空気極に供給するガスを加湿空気に切り替え、1kWの発電を行う。

上記の方法で運転した場合、運転の起動・停止の繰り返しによる燃料電池スタックの劣化を抑制することができる。

上記で用いられる不活性ガスとして、ガス清浄部208で清浄化された原料ガスを用いることができる。例えば、原料ガスとしてメタンやプロパンなどを含む都市ガスを用いる場合は、不純物として都市ガス中に含まれる付臭剤（S成分）を除去し、清浄化したものが不活性ガスとして用いられる。なお、この不純物の除去は、触媒層中に含まれるPtの被毒を防止するために行われる。

ステップ2および3で用いられる乾燥した不活性ガスとしては、例えば、ガス清浄部208を経由し、燃料生成器203の間に設けられたバイパス203bを通過した原料ガスが用いられる。

また、ステップ5および6で用いられる加湿した不活性ガスには、例えば、ガス清浄部208を経由し、300°C以下の燃料生成器203を通過した原料ガスが用いられる。燃料生成器203の温度が300°C以下の場合は、原料ガスは水素含有ガスに改質されずに、原料ガスの加湿のみが行われる。

また、加湿した不活性ガスには、例えば、ガス清浄部208を経由した後、燃料ガス供給管と空気供給管とを連結する連結管2012aを通過した原

料ガスが、燃料生成器 203 で発生した熱と水を用いて、温水式加湿器 2010 にて加湿されたものを用いることができる。

また、不活性ガスとして燃料電池スタック 201 に供給された上記の原料ガスは、燃料生成器 203 の燃焼用燃料として再利用することができる。

このように原料ガスを不活性ガスとして利用することができるため、窒素ガスボンベ等の不活性ガスを供給する装置を別途設ける必要がなくてすむ。したがって、燃料電池システムを複雑にすることなくコストをかけずに、容易に燃料電池スタックの劣化を抑制することができる。

以下に、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はそれらのみに限定されない。

(実施例)

以下に示す方法により図 29 に示す構成の燃料電池スタックを作製した。

図 29 は、燃料電池スタックの一部を示す概略縦断面図である。

(1) 膜・電極接合体の作製

炭素粉末としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製のデンカブラック、粒径 35 nm）を、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水性ディスページョン（ダイキン工業（株）製のD 1）と混合し、乾燥重量として PTFE を 20 重量% 含む撥水インクを得た。このインクを、ガス拡散層用基材としてカーボンペーパー（東レ（株）製のT G P H 0 6 0 H）の上に塗布して含浸させた後、熱風乾燥機により 300°C で熱処理し、厚さ約 200 μm のガス拡散層 2023a、2023b を得た。

一方、炭素粉末としてケッテンブラック（ケッテンブラックインターナショナル（株）製のK e t j e n B l a c k E C、粒径 30 nm）上に触媒として Pt を担持し、50 重量% の Pt を含む触媒粉末を得た。この触媒粉末と、水素イオン伝導性高分子電解質かつ結着剤であるパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー（米国 A l d r i c h 社製、5 重量% Na

f i o n 分散液) とを乾燥重量で重量比 2 : 1 の割合で混合し、この混合物を成形して厚さ 10 ~ 20 μm の触媒層 2022a、2022b を形成した。

上記で得られた触媒層 2022a、2022b およびガス拡散層 2023a、2023b を、水素イオン伝導性高分子電解質膜 21 (米国 DuPont 社製、Na f i o n 112 膜) の両面に接合した。そして、高分子電解質膜 21 と、高分子電解質膜 21 を挟む、触媒層 2022a およびガス拡散層 2023a からなるアノード 2024a、ならびに触媒層 2022b およびガス拡散層 2023b からなるカソード 2024b とで構成される膜・電極接合体 (以下、MEA と表す) 2027 を得た。

このとき、MEA 2027 における高分子電解質膜 2021 の外周縁部に、ゴム製のガスケット 2025 を接合した。ガスケット 2025 には、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却水が流通するマニホールド穴を形成した。

(2) 燃料電池スタックの組み立て

アノード 2024a に燃料ガスを供給する深さ 0.5 mm のガス流路 2028a を有するアノード側セパレータ板 2026a と、カソード 2024b に酸化剤ガスを供給する深さ 0.5 mm のガス流路 2028b を有するカソード側セパレータ板 2026b とを準備した。セパレータ板 2026a および 2026b には、いずれも外寸 20 cm × 32 cm × 1.3 mm の、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板を用いた。また、ガス流路を有する面と反対側の面には、深さ 0.5 mm の冷却水流路 2029 が形成されている。

アノード側セパレータ板 2026a のガス流路 2028a を有する面をMEA 2027 におけるアノード 2024a の面に重ね合わせ、さらにカソード側セパレータ板 2026b のガス流路 2028b を有する面をMEA 2027 のカソード 2024b の面に重ね合わせ、単電池を得た。この単電池を 70 個積層し、電池積層体を得た。この時、セパレータ 2026a の冷却水流路 2029 を有する面と、セパレータ 2026b の冷却水流路 2029 を

有する面とが重ね合わせられることにより、単セル毎に冷却部が形成された。また、セパレータ板の冷却部を有する面には、冷却水の外部への流出を防止するため、冷却水流路の周りを囲むようにゴム製のシール部 2030 が設けられた。

そして、この電池積層体の両端に、ステンレス鋼製の集電板と、電気絶縁材料からなる絶縁板および端板とを配し、全体を締結ロッドで固定し、燃料電池スタックを作製した。この時の、締結圧はセパレータ板の面積当たり 1 5 k g f / cm²とした。

[燃料電池システムの評価]

そして、上記で得られた燃料電池スタック 201 を上述した図 24 と同様の構成の燃料電池システムに接続し、上述した表 2 と同様の工程で以下に示すような運転試験を行った。

ステップ 1 として、上記で得られた燃料電池システムにおける燃料ガス供給管および酸化剤ガス供給管に、それぞれ原料ガスとしての 13A ガスおよび酸化剤ガスとしての空気を供給した。このとき、燃料電池スタックにおける電池温度を 70°C、燃料ガス利用率 (U_f) を 70%、空気利用率 (U_o) を 40% とした。なお、燃料ガスおよび空気は、それぞれ 65°C および 70°C の露点を有するように加湿した。ページ用のガスとしてはガス清浄部 8 を通過した 13A ガスを用いた。

そして、上述した表 2 におけるステップ 1 ~ 6 の時間を、それぞれステップ 1 : 80 分、ステップ 2 : 20 分、ステップ 3 : 30 分、ステップ 4 : 48 時間、ステップ 5 : 30 分、およびステップ 6 : 20 分として、ステップ 1 ~ 6 を 100 サイクル行った。なお、運転試験は室温 (27°C) で行った (実験番号 1)。

なお、乾燥した不活性ガスには、ガス清浄部で清浄化された原料ガスを用いた。また、加湿した不活性ガスには、300°C 以下の燃料生成器を通過し

た原料ガスを用いた。

ステップ1～6の時間を表3に示す条件に変えた以外は、上記実験番号1と同様にして運転試験を行った。

(表3)

実験番号	ステップ					
	1	2	3	4	5	6
1	80分	20分	30分	48時間	30分	20分
2	80分	20分	40分	48時間	30分	20分
3	80分	20分	30分	48時間	40分	20分
4	80分	20分	30分	72時間	30分	20分
5	80分	20分	40分	72時間	30分	20分
6	80分	20分	10分	48時間	30分	20分
7	80分	20分	20分	48時間	30分	20分
8	80分	20分	50分	48時間	30分	20分
9	80分	20分	50分	48時間	20分	20分
10	80分	20分	30分	48時間	5分	20分
11	80分	20分	10分	72時間	30分	20分
12	80分	20分	20分	72時間	30分	20分

通常運転時（ステップ1）では、実施番号1～12のいずれの場合も、単電池の内部抵抗は、 $0.1\Omega \cdot cm^2$ であった。

まず、ステップ3の時間を変えた実施番号1、2、6～8における運転試験の結果を表3に示す。なお、表4中の内部抵抗は、ステップ3および5の終了時点における各単電池の内部抵抗の平均値を示す。また、劣化率は、起動と停止を交互に繰り返したときの1サイクル（ステップ1～6）当たりの各単電池の電圧の低下分の平均値を示す。

(表 4)

実験番号	内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		劣化率 ($\mu \text{V}/\text{cycle}$)
	ステップ3	ステップ5	
1	1. 0	0. 3	20
2	3. 0	0. 3	20
6	0. 3	0. 3	40
7	0. 6	0. 3	30
8	10	0. 3	200

ステップ3の時間が異なるこれらの条件では、運転停止中の内部抵抗が異なる結果が得られた。

ここで、燃料電池スタックの発電電力が、一般の大型発電所の電力に対してランニングコストとしてメリットを有するには、起動停止の繰り返しに伴う劣化、すなわち電圧低下が約4000サイクルで80mV以下、すなわち $20 \mu \text{V}/\text{サイクル}$ 以下であることが許容範囲とされている。停止時の内部抵抗が $1.0 \sim 3.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ である実施番号1および2では、燃料電池スタックの電圧低下が抑制された。

これに対して、停止時の内部抵抗が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である実験番号6および7では、電圧低下が大きくなつた。これは、停止時の乾燥状態が不十分なため、電極内部での加湿水による細孔閉塞が起つり、局部電池が形成され、電極が劣化したためと考えられる。また、停止時の内部抵抗が $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ の実験番号8では、大幅に電圧が低下した。

これは、停止時の乾燥と起動時の加湿との繰り返しによる水分量の変化が大きすぎるため、高分子電解質膜の膨潤と収縮の繰り返しによる体積変化が大きくなり、電極が破損したためであると考えられる。

次に、実施番号1、3、9および10の運転試験の結果を表5に示す。

(表 5)

実験番号	内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		劣化率 ($\mu \text{V}/\text{cycle}$)
	ステップ3	ステップ5	
1	1. 0	0. 3	20
3	1. 0	0. 2	20
9	1. 0	0. 5	25
10	1. 0	0. 7	30

ステップ5での昇温・湿潤時間が異なるこれらの条件では、起動時の内部抵抗値が異なる結果が得られた。起動時の内部抵抗が $0.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である実施番号1および3では、電圧の低下が抑制された。

これに対して、起動時の内部抵抗が 0.3 を超える実験番号9および10では、電圧低下が大きかった。これは、起動時の内部抵抗が高い状態で発電を開始することにより、高分子電解質膜のプロトン伝導性が低く、反応抵抗が大きくなり、高分子電解質膜が劣化したためと考えられる。

次に、実施番号1、2、4～8、11、および12の運転試験の結果を表6に示す。

(表 6)

実験番号	内部抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		劣化率 ($\mu \text{V}/\text{cycle}$)
	ステップ3	ステップ5	
1	1. 0	0. 3	20
2	3. 0	0. 3	20
4	1. 0	0. 3	20
5	3. 0	0. 3	20
6	0. 3	0. 3	40
7	0. 6	0. 3	30
11	0. 3	0. 3	80
12	0. 6	0. 3	60

実施番号 1 および 4、ならびに実験番号 2 および 5 は、ステップ 4 の停止時間が異なる

が、停止時間の長さにかかわらず、電圧低下が小さく、燃料電池スタックの劣化が抑制された。

これに対して、実験番号 6 および 11、ならびに実験番号 7 および 12 では、停止時間が長く、実験番号 11 および 12 の方が電圧低下が大きくなつた。これは、これらのステップ 3 の乾燥条件では、停止前の乾燥が不十分であり、電極内部で局部電池が形成され、停止時間が長いほど電極の劣化が進行したためと考えられる。

なお、本実施例では、高分子電解質膜として Nafion 112 を用いたが、高分子電解質膜として用いられる他の材料においても同様の効果が得られた。また、本実施例では、試験温度を 27 °C の室温としたが、これ以外の温度でも、例えば参考文献 1 (Handbook of Fuel Cell, vol. 3, p 567, Fundamentals, Technology and Applications) 記載の Nafion 112 の導電性のアレニウスプロットより本発明に係る有効な内部抵抗の範囲は算出することができる。

また、以上の実施の形態 9 は、以下のような発明の実施の形態にも相当するものとしてもよい。すなわち、第 1 の発明として、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給する流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタック；

原料ガスから前記燃料ガスを生成する燃料生成器；

前記原料ガスを清浄化するガス清浄部；

前記酸化剤ガスを加湿する加湿部；

前記燃料電池スタックから電力を取り出す電力回路部；

前記単電池の電圧および抵抗を測定する測定部；ならびに
前記燃料電池スタック、燃料生成器、ガス清浄部、加湿部、電力回路部お
よび測定部を制御する制御部を具備し、

前記燃料電池システムの運転停止時における前記単電池の内部抵抗が $1.0\Omega \cdot cm^2$ 以上であることを特徴とする燃料電池システムとしてもよい。

また、第2の発明として、前記測定部が高周波抵抗計を備えた第1記載の
燃料電池システムとしてもよい。

また、第3の発明として、前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を
停止する前に、前記運転の温度を維持した状態で、乾燥した不活性ガスを前
記燃料電池スタックに供給することにより、前記単電池の内部抵抗を $1.0\Omega \cdot cm^2$ 以上に制御する第1の発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第4の発明として、前記制御部が、前記運転の温度を維持した状態
で、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給する第3の発明の燃
料電池システムとしてもよい。

また、第5の発明として、前記制御部が、前記燃料電池システムの運転を
開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給すること
により、前記単電池の内部抵抗を $0.3\Omega \cdot cm^2$ 以下に制御する第1の発明
の燃料電池システムとしてもよい。

また、第6の発明として、前記不活性ガスが、前記ガス清浄部で浄化され
た原料ガスである第3～5のいずれかの発明の燃料電池システムとしてもよ
い。

また、第7の発明として、前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器に
おいて $300^\circ C$ 以下の温度下で発生する加湿した原料ガスである第5の発明
の燃料電池システムとしてもよい。

また、第8の発明として、前記不活性ガスが、起動時の前記燃料生成器で
発生する熱と水を用いて、前記加湿部において加湿した原料ガスである第5

の発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第9の発明として、前記原料ガスが、前記燃料電池スタックに供給された後、前記燃料生成器の燃焼用燃料として利用される第6～8のいずれかの発明の燃料電池システムとしてもよい。

また、第10の発明として、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記電解質膜を挟む一対の電極、および前記一対の電極にそれぞれ燃料ガスと酸化剤ガスとを供給するガス流路を有する一対のセパレータ板からなる単電池を複数個積層した燃料電池スタックを具備した燃料電池システムの運転方法であって、

前記燃料電池システムの運転を停止する前に、乾燥した不活性ガスを前記燃料電池スタックに供給し、前記単電池の内部抵抗を $1.0\Omega\cdot cm^2$ 以上とする工程（1）を含むことを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

また、第11の発明として、前記工程（1）において、前記燃料電池スタックを運転温度に維持する第10の発明の燃料電池システムの運転方法としてもよい。

また、第12の発明として、前記燃料電池システムの運転を開始する前に、前記燃料電池スタックに加湿した不活性ガスを供給し、前記単電池の内部抵抗を $0.3\Omega\cdot cm^2$ 以下とする工程（2）を含む第10の発明の燃料電池システムの運転方法としてもよい。

また、第13の発明として、原料ガスを清浄化する工程（3）を含み、前記工程（1）および（2）において、前記清浄化された原料ガスを前記不活性ガスとして用いる第10または12の発明の燃料電池システムの運転方法としてもよい。

また、第14の発明として、原料ガスから前記燃料ガスを生成する工程（4）および原料ガスを加湿する工程（5）を含み、前記工程（2）において、前記加湿した原料ガスを前記不活性ガスとして用いる第12の発明の燃料

電池システムの運転方法としてもよい。

また、第15の発明として、前記工程（4）において発生する熱と水を用いて、前記工程（5）において原料ガスを加湿する第14の発明の燃料電池システムの運転方法としてもよい。

（実施の形態10）

はじめに、図30～32を主として参照しながら、本実施の形態の燃料電池発電装置の構成について説明する。

図30は、本発明の実施の形態10における燃料電池の中でも高分子電解質型燃料電池（以降、PEFCと称する）の基本構成を示している。

燃料電池は、水素などの燃料ガスと空気などの酸化剤ガスをガス拡散電極によって電気化学的に反応させるもので、電気と熱とを同時に発生させるものである。

水素などの燃料ガスの関与する側をアノードと呼び、関連する手段の符号にaを付け、空気などの酸化剤ガスの関与する側をカソードと呼び、関連する手段の符号にcを付けた。

301は電解質であり、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜等が利用される。電解質1（以降、膜と称することもある）の両面には、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒反応層302a、302cを密着して配置してある。この触媒反応層で前述の（化1）と（化2）に示す反応が発生する。

少なくとも水素を含む燃料ガス（以降、アノードガスと称する）は（化1）に示す反応（以降、アノード反応と称する）を行う。

電解質1を介して移動した水素イオンは、酸化剤ガス（以降、カソードガスと称する）と触媒反応層302cで（化2）に示す反応（以降、カソード反応と称する）を行い、水を生成し、このとき電気と熱を生ずる。

さらに触媒反応層302a、302cの外面には、ガス通気性と導電性を

兼ね備えた拡散層 303a、303cをこれに密着して配置する。この拡散層 303a、303cと触媒反応層 302a、302cにより電極 304a、304cを構成する。

305は膜電極接合体（以降、MEAと称する）であり、電極 304a、304cと電解質 301とで形成している。

MEA 305を機械的に固定するとともに、隣接するMEA 305同士を互いに電気的に直列に接続し、さらに電極に反応ガスを供給し、かつ反応により発生したガスや余剰のガスを運び去るためのガス流路 306a、306cをMEA 5に接する面に形成した一対の導電性のセパレータ 307a、307cを、配置する。

膜 301と、1対の触媒反応層 302a、302cと、一対の拡散層 303a、303cと、一対の電極 304a、304cと、一対のセパレータ 307a、307cで基本の燃料電池（以降、セルと称する）を形成する。

セパレータ 307a、307cにはMEA 305とは反対の面に、隣のセルのセパレータ 307cまたはセパレータ 307aが接する。

308a、308cはセパレータ 307a、307c同士が接する側に設けられた冷却水通路であり、ここに冷却水が流れる。冷却水はセパレータ 307a、307cを介してMEA 305の温度を調整するように熱を移動させる。

309はMEA 305とセパレータ 307a、307cを封止するMEA ガスケットである。

膜 301は固定電荷を有しており、固定電荷の対イオンとして水素イオンが存在している。膜 301には水素イオンを選択的に透過させる機能が求められるが、そのためには膜 301が水分を保持していることが必要である。膜 301が水分を含むことにより、膜 301内に固定されている固定電荷が電離し、固定電荷の対イオンである水素がイオン化し、移動できるようにな

るからである。

図31は、セルを積層したスタックの斜視図である。

燃料電池セルの電圧は通常0.75V程度と低いために、セルを直列に複数個積層し、高電圧と成るようにしている。

3021はスタックから外部に電流を取り出すための集電板であり、3022はセルと外部を電気的に絶縁するための絶縁板である。3023はセルを積層したスタックを締結し、機械的に保持する端板である。

図32は、本発明の実施の形態1の燃料電池発電装置を表す図である。

3031は燃料電池システムの外筐体である。

3032は燃料ガスから燃料電池に悪影響を与える物質を除去する清浄部であり、原料ガス配管から燃料ガスを導く。

3033は仕切弁であり、原料ガスの流れを制御する。

3034は燃料生成器であり、原料ガスから少なくとも水素を含む燃料ガスを生成する。

燃料電池の運転時は燃料生成器3034には原料ガス配管と仕切弁3035を介して原料ガスが導かれる。

3036はスタックであり、図30および図31で詳細を示したものである。燃料ガス配管を通じ、燃料生成器3034から燃料電池スタック3036に燃料ガスが導かれる。

3037は仕切弁であり、燃料ガスの燃料電池スタック3036への流れを制御する。また、停止保管時には仕切弁3037はスタック内に不活性ガスをバージおよび封止する働きを行う。また、停止保管時には仕切弁3037はスタック内に不活性ガスをバージおよび封止する働きを行う。

なお、不活性ガスとは、必ずしもヘリウム、ネオンなどのいわゆる希ガスや窒素のこととは限らず、ガス清浄部で清浄化された原料ガスなどのように燃料電池に対し不活性なガスであればよく、要するに所定のバージ用ガスの

ことである（以下同様）。

3039はプロアであり、酸化剤ガスは吸気管を通して燃料電池スタック3036に導入される。

3041は仕切弁であり、燃料ガスの燃料電池スタック3036への流れを制御する。

燃料電池スタック3036で利用されなかつた酸化剤ガスは仕切弁3042を介して排気される。また、停止保管時には仕切弁3042はスタック内に不活性ガスをバージおよび封止する働きを行う。

3040は加湿器である。燃料電池は水分が必要なため、燃料電池スタック3036に流れ込む酸化剤ガスはここで加湿される。

燃料電池スタック3036で利用されなかつた燃料ガスはオフガス管により再び、燃料生成器3034に流れ込む。オフガス管からのガスは燃焼などに用いられ、原料ガスから燃料ガスを生成するための吸熱反応等に利用される。

停止保管時には仕切弁3042はスタック内に不活性ガスをバージおよび封止する働きを行う。

3043は仕切弁であり、燃料電池スタック3036から燃料生成器3034へ流れるオフガスを制御する。

3044は燃料電池スタック3036から電力を取り出す電力回路部であり、3045はガスや電力回路部、仕切弁などを制御する制御部である。

3046はポンプであり、冷却水入り口配管から燃料電池スタック3036の水経路に水を流す。燃料電池スタック3036を流れた水は冷却水出口配管から外部に水が運ばれる。燃料電池スタック3036を水が流れることにより、発熱した燃料電池スタック303036を一定の温度に保ちながら、発生した熱を燃料電池システム外部で利用できるようになるのである。

酸素濃度検知器3050、3051は燃料電池スタック3036内を満た

した不活性ガスの酸素濃度変化を検知し、所定濃度以上の酸素濃度を検知した場合、制御部3045へ信号発信し、仕切弁の動作を行う。

実施の形態10の燃料電池発電装置は、燃料電池からなる燃料電池スタック3036と、ガス清浄部3032と、燃料生成器3034と、電力回路部3044と、制御部3045と、酸素濃度検知器より構成されている。

なお、酸素濃度検知器3050、3051を含む手段は本発明の酸素濃度検知手段に対応し、制御部3045は本発明のページ用ガス注入手段に対応し、本実施の形態の燃料電池発電装置は本発明の燃料電池運転装置に対応する。

また、ガス清浄部3032は、本発明の燃料ガス清浄化手段に対応する。

また、仕切弁3041は本発明の酸化剤ガス流路上流弁に対応し、仕切弁3042は本発明の酸化剤ガス流路下流弁に対応し、仕切弁3037は本発明の燃料ガス流路上流弁に対応し、仕切弁3043は本発明の燃料ガス流路下流弁に対応する。

つぎに、本実施の形態の燃料電池発電装置の動作について説明する。なお、本実施の形態の燃料電池発電装置の動作について説明しながら、本発明の燃料電池運転方法の一実施の形態についても説明する（以下同様）。

まず、基本動作を説明し、本実施の形態の燃料電池発電装置のポイントとなる保管に関する動作については後述する。

図32において、弁3033が開となり、原料ガス配管から原料ガスがガス清浄部3032に流れ込む。

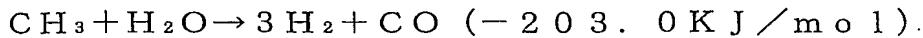
原料ガスとしては、天然ガス、プロパンガスなど炭化水素系のガスを使用することが出来るが、本実施の形態ではメタン、エタン、プロパン、ブタンガスの混合ガスである13Aを用いた。

ガス清浄部32としては、特にTBM（ターシャリブチルメルカプタン）、DMS（ジメチルサルファイド）、THT（テトラヒドロチオフィン）等

のガス付臭剤の除去の除去を行う部材を用いている。付臭剤などの硫黄化合物は燃料電池の触媒に吸着し、触媒毒となり反応を阻害するためである。

燃料生成器 3 4 では（化 9）に示す反応等により、水素が生成される。

（化 9）



ここで水素と水分を含む燃料ガスが作成し、燃料ガス配管を介して燃料電池の燃料電池スタック 3 0 3 6 に流れ込む。

酸化剤ガスはプロア 3 0 3 9 により加湿器 3 0 4 0 を通った後、燃料電池スタック 3 0 3 6 に流れ込む。酸化剤ガスの排ガスは排気管より外部に排出される。

加湿器 3 0 4 0 として、温水に酸化剤ガスを流すものや、酸化剤ガス中に水を吹き込むもの等が使用できるが、本実施の形態では全熱交換型を使用した。これは、排ガス中の水と熱とを加湿器 3 0 4 0 を通過する際に、吸気管から運ばれる原料となる酸化剤ガス中に移動させるものである。

冷却水は、ポンプ 3 0 4 6 より冷却水入り口配管から燃料電池スタック 3 0 3 6 の水経路に流された後、冷却水出口配管から外部に水が運ばれる。図 3 2 では図示が省略されているが、冷却水入り口配管や冷却水出口配管には、通常給湯器などが配管されている。燃料電池の燃料電池スタック 3 0 3 6 で発生する熱を取りだし、給湯等に利用できるようになるのである。

燃料電池スタック 3 0 3 6 内での燃料電池の動作について図 3 0 を用いて説明する。

ガス流路 3 0 6 c に空気などの酸化剤ガスを流し、ガス流路 3 0 6 a に水素を含む燃料ガスを流す。

燃料ガス中の水素は拡散層 3 0 3 a を拡散し、触媒反応層 3 0 2 a に達する。触媒反応層 3 0 2 a で水素は水素イオンと電子に分けられる。電子は外部回路を通じてカソード側に移動される。水素イオンは膜 3 0 1 を透過しカ

ソード側に移動し触媒反応層 302c に達する。

空気などの酸化剤ガス中の酸素は拡散層 303c を拡散し、触媒反応層 302c に達する。触媒反応層 302c では酸素が電子と反応し酸素イオンとなり、さらに酸素イオンは水素イオンと反応し水が生成される。つまりMEA305の周囲で酸化剤ガスと燃料ガスが反応し水が生成され、電子が流れ

る。

さらに反応時に熱が生成し、MEA305の温度が上昇する。

そのため冷却水経路 308a、308c に水などを流すことにより反応で発生した熱を水で外部に運び出す。つまり、熱と電流（電気）が発生するのである。

このとき、導入されるガスの湿度と反応で発生する水の量の管理が重要である。水分が少ないと膜 301 が乾燥し、固定電化の電離が少なくなるために水素の移動が減少するので、熱や電気の発生が小さくなる。一方水分が多くすると、MEA305の周囲または触媒反応層 302a、302c の周囲に水が溜まってしまい、ガスの供給が阻害され反応が抑制されるため、熱と電気の発生が減少してしまう。（以降、この状態をフラッティングと称する。）

燃料電池のセルで反応した後の動作について図 32 を用いて説明する。

酸化剤ガスの使用されなかった排ガスは加湿器 3040 を介し、熱と水分をプロア 3039 から送られてきた酸化剤ガスに渡した後、外部へ排出される。

燃料ガスの使用されなかったオフガスはオフガス管により再び、燃料生成器 3034 に流れ込む。オフガス管からのガスは燃料生成器 3034 中では燃焼などに用いられる。原料ガスから燃料ガスを生成するための反応は（化 4）で示されるように吸熱反応であるため、反応に必要な熱として利用されるのである。

電力回路部 4 4 は燃料電池が発電を開始した後、燃料電池スタック 3 6 から直流の電力を引き出す役割をする。

制御部 3 0 4 5 は燃料電池システムの他の部分の制御を最適に保つよう制御するものである。

つぎに、本実施の形態の燃料電池発電装置のポイントとなる保管に関する動作についてより具体的に説明する。

原料ガスは都市ガスの 1 3 A ガス、酸化剤ガスとしては空気をそれぞれ用いた。

燃料電池の温度は 7 0 °C、燃料ガス利用率 (U_f) は 7 0 %、酸素利用率 (U_o) は 4 0 % の条件とした。

燃料ガスおよび空気は、それぞれ 7 0 °C の露点を有するように加湿した。

電力回路部 3 0 4 4 から電流を取り出した。電流は電極の見かけ面積あたりで、 $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ となるように調整した。

冷却水入り口配管および冷却水出口配管には、貯湯タンク（図示されていない）が取り付けてある。

冷却水入り口配管中の水の温度は 7 0 °C、冷却水出口配管中の水の温度は 7 5 °C となるようにポンプ 3 0 4 6 を調節した。

起動停止および保管の条件は以下のようにした。

なお、図 3 4 にスタックの電圧変化と酸素濃度変化を示した。

運転条件 A では、定常運転工程を行った後、停止工程 1 に移った。

なお、スタックからの電流は電力回路部 3 0 4 4 により取り出されるが、燃料電池スタック 3 0 3 6 の代表的な単セルの電圧が 0.5 V を切ると電流の取り出しを停止し、0.7 V を超えると再び電流を取り出すように制御部 3 0 4 5 により制御した。

停止工程 1 では、プロア 3 0 3 9 を停止させ燃料電池スタック 3 0 3 6 への空気の供給を停止し、仕切弁 3 0 4 8 を開け、ガス清浄部 3 0 3 2 で付臭

剤などの硫黄化合物、アンモニアやアミン物質などの窒素化合物、一酸化炭素などの燃料電池に悪影響を与える物質を取り除いた原料ガスをポンプ 3049より流し込んだ。

次に、停止工程 2を行った。

仕切弁 3035を閉め、燃料生成器 3034から燃料電池スタック 3036への燃料ガスの供給を停止し、仕切弁 3047を開け、ガス清浄部 3032で付臭剤などの硫黄化合物、アンモニアやアミン物質などの窒素化合物、一酸化炭素などの燃料電池に悪影響を与える物質を取り除いた原料ガスを燃料電池スタック 3036へ流し込んだ。燃料電池スタック 3036から原料ガスにより燃料電池スタック 3036から押し出された燃料ガスをオフガス管から燃料生成器 3034へ戻し、燃料電池スタック 3036内の燃料ガスを原料ガスにより入れ替えた。

次に、停止工程 3を行った。

停止工程 3では、アノード側にある仕切弁 3037と仕切弁 3043を閉じ、カソード側にある仕切弁 3041と仕切弁 3042を閉じ燃料電池スタック 3036内を原料ガスで満たし封止し、ポンプ 3049を停止した。また、ポンプ 3046は停止し、外部との冷却水移動を無くした。

次に保管工程 1となる。保管工程 1は高温になっている燃料生成器 3034や燃料電池スタック 3036の温度が徐々に下がり、最終的には外部の温度と同じとなる。

保管工程 2では、酸素濃度検知器 3050、3051がともに 10 ppm (通常の測定方法で検出可能な酸素濃度の下限値によそ相当する) の酸素濃度を検知したため、制御部 3045からの信号により、アノード側にある仕切弁 3037と仕切弁 3043を開け、また、カソード側にある仕切弁 3041と仕切弁 3042を開け、ポンプ 3049を作動し、再度燃料電池スタック 3036へ原料ガスを再注入し、アノード側にある仕切弁 3037と

仕切弁 3043 とカソード側にある仕切弁 3041 と仕切弁 3042 を閉め封止した。

要するに、酸化剤ガスおよび燃料ガス供給路の酸化剤極および燃料極の上下流に仕切弁を設置し、両極と下流の仕切弁の間に酸素濃度検知器を配置し、酸素濃度検知器が所定濃度を検知することで両極の上下流に配置された仕切弁を開閉し再度不活性ガスを再注入するわけである。

より具体的には、酸素濃度検知器が仕切弁を作動させる酸素濃度を 10 ppm 以上とすることで酸素による触媒劣化を生じない耐久性に優れた燃料電池発電装置を実現できる。

次に起動工程 1 となる。

起動工程 1 では、仕切弁 3035 を開け、燃料生成器 3034 に原料ガスが流され、水素を含み一酸化炭素などの燃料ではない物質の濃度が一定以下となるように処理を行い、次いで仕切弁 3047 を閉め、ポンプ 3049 を停止し、アノード側にある仕切弁 3037 と仕切弁 3043 を開け、燃料電池スタック 3036 に原料ガスを供給した。

燃料電池スタック 3036 は、ポンプ 3046 を動作させ、燃料電池スタック 3036 よりも温度の高い水を循環させ、温度を上昇させても良い。

次に起動工程 2 に入る。

起動工程 2 では、プロア 3039 を動作させ、カソード側にある仕切弁 3041 と仕切弁 3042 とを開け、空気を燃料電池スタック 3036 に送り込んだ。

次いで燃料や電流を制御し、定常運転工程の条件になった後は、定常運転工程として運転する。

本実施の形態では、原料ガスの再注入が 1 回である例を示したが、これに限らず酸素濃度検知器が所定濃度を検知した場合同様の動作を数回行っても同様の効果が得られた。

かくして、燃料電池発電装置の燃料極および酸化剤極を不活性ガスでページし封止する停止方法により、酸素による触媒劣化を防止し、保管中に両極の酸素濃度を測定し、所定以上の濃度を検出した場合、再度不活性ガスを再注入することで触媒劣化を抑制し、長期間の保管においても触媒劣化を生じない耐久性に優れた燃料電池発電装置を実現することができる。

ここに、燃料電池に対し不活性なガスとしてガス清浄部で清浄化された原料ガスを用いることにより、簡便に起動停止および保管による劣化を少なくできる。

なお、上述した本実施の形態においては、仕切弁 3041 と仕切弁 3042との間の部分における酸化剤ガス流路酸素濃度の検知、および (b) 仕切弁 3037 と仕切弁 3043 との間の部分における燃料ガス流路酸素濃度の検知の両方が行われた。しかし、これに限らず、仕切弁 3041 と仕切弁 3042との間の部分における酸化剤ガス流路酸素濃度の検知、または (b) 仕切弁 3037 と仕切弁 3043 との間の部分における燃料ガス流路酸素濃度の検知の一方が行われてもよい。

また、上述した本実施の形態においては、(a) 仕切弁 3041 と仕切弁 3042との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および (b) 仕切弁 3037 と仕切弁 3043 との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入の両方が行われた。しかし、これに限らず、(a) 仕切弁 3041 と仕切弁 3042との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または (b) 仕切弁 3037 と仕切弁 3043 との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入の一方が行われてもよい。

なお、このような所定のページ用ガスの注入は、上述した本実施の形態においては、検知された酸化剤ガス流路酸素濃度および検知された燃料ガス流路酸素濃度の両方が所定値以上である場合に行われた。しかし、これに限らず、このような所定のページ用ガスの注入は、検知された酸化剤ガス流路酸

素濃度または検知された燃料ガス流路酸素濃度の一方が所定値以上である場合に行われてもよい。

(実施の形態 1 1)

はじめに、図 3 3 を主として参照しながら、本実施の形態の燃料電池発電装置の構成について説明する。

図 3 3 は、本発明の実施の形態 1 1 の燃料電池発電装置を表す図である。

本実施の形態の燃料電池発電装置は、図 3 2 に示した実施の形態 1 0 の燃料電池発電装置と基本的に同様であるが、酸素濃度検知器の変わりに、燃料電池スタック 3 0 3 6 のアノードとカソードの電位変化を観察する電圧検知器 3 0 5 2 を配置した燃料電池発電装置である。要するに、本実施の形態の原理は、酸素の電極への吸着により生じる吸着電位に起因した電位上昇を観測する点にある。

なお、本実施の形態では、MEA 3 0 5 (図 3 0 参照) を以下のようにして作成した。

炭素粉末であるアセチレンブラック (電気化学工業 (株) 製のデンカブラック、粒径 3 5 nm) を、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の水性ディスページョン (ダイキン工業 (株) 製の D 1) と混合し、乾燥重量として PTFE を 2 0 重量% 含む撥水インクを調製した。

このインクを、ガス拡散層の基材となるカーボンペーパー (東レ (株) 製の T G P H 0 6 0 H) の上に塗布して含浸させ、熱風乾燥機を用いて 3 0 0 °C で熱処理し、ガス拡散層 (約 2 0 0 μm) を形成した。

一方、炭素粉末であるケッテンブラック (ケッテンブラックインターナショナル (株) 製の Ketjen Black EC、粒径 3 0 nm) 上に Pt 触媒を担持させて得られた触媒体 (5 0 重量% が Pt) 6 6 重量部を、水素イオン伝導材かつ接着剤であるパ

ーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマー (米国 Aldrich 社製の 5

重量%Na_{fi}on分散液) 33重量部(高分子乾燥重量)と混合し、得られた混合物を成形して触媒層(10~20μm)を形成した。

上述のようにして得たガス拡散層と触媒層とを、高分子電解質膜(米国DuPont社のNa_{fi}on 112膜)の両面に接合し、MEA305を作製した。

つぎに、以上のように作製したMEA305の膜301の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水、燃料ガスおよび酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。

一方、20cm×32cm×1.3mmの外寸を有し、かつ深さ0.5mmのガス流路および冷却水流路を有する、フェノール樹脂を含浸させた黒鉛板からなる導電性のセパレータ307a、307cを用いた。

なお、制御部3045は本発明の第一のページ用ガス注入手段および第二のページ用ガス注入手段を含む手段に対応し、電圧検知器52は本発明の電位差検知手段に対応し、本実施の形態の燃料電池発電装置は本発明の燃料電池運転装置に対応する。

また、ガス清浄部3032は、本発明の燃料ガス清浄化手段に対応する。

つぎに、本実施の形態の燃料電池発電装置の動作について説明する。

燃料電池スタック3036の保管工程2以外の基本動作は、実施の形態10と同様である。

実施の形態11の保管工程2は、保管工程1の後、カソード側にある仕切弁3041と仕切弁3042を一時的に開け、原料ガスをカソードのみに注入する。

このとき電圧検知器3052がアノードとカソードの両極の電位差が原料ガスを一時注入する前の値に対し10mV(通常の測定方法で検出可能な酸素濃度の下限値によよそ相当する前述の10ppmに対応する)以上の変化を検知したとき、制御部3045からの信号により、アノード側にある仕切

弁 3 0 3 7 と仕切弁 3 0 4 3 を開ける。そして、カソード側にある仕切弁 3 0 4 1 と仕切弁 3 0 4 2 を開け、ポンプ 3 0 4 9 を作動し、再度燃料電池スタック 3 0 3 6 へ原料ガスを再注入し、アノード側にある仕切弁 3 0 3 7 と仕切弁 3 0 4 3 とカソード側にある仕切弁 3 0 4 1 と仕切弁 3 0 4 2 を閉め封止した。

図 3 5 にスタックの電圧変化と原料ガスが注入されたカソードとは異なるアノードの電位変化を示した。

本実施の形態ではカソード側について一時原料ガス注入を行ったがこれに限られたものではなく、アノード側で一時注入の動作を行っても同様の結果が得られた。

なお、このようにカソードまたはアノードの一方にのみまず原料ガス注入を行うのは、酸素が燃料電池スタック 3 0 3 6 のシーリング部分などから燃料電池スタック 3 0 3 6 の全体にわたって侵入するために、両極の電位がほぼ同等に変化する場合が多いからである。

このようにして、停止保管中に不活性ガスを燃料極あるいは酸化剤極の一方で一時追加ページし、両極間の電位差変化を検知し、再度不活性ガスを再注入することで触媒劣化を抑制し、長期間の保管においても触媒劣化を生じない耐久性に優れた燃料電池発電装置を実現することができる。

要するに、酸化剤ガスおよび燃料ガス供給路の酸化剤極および燃料極の上下流に仕切弁を設置し、酸化剤極と燃料極の電位差を検知する電圧検知装置を配置し、不活性ガスを一部追加ページした際の両極の電位差が所定の値以上を示したとき、両極の上下流に配置された仕切弁を開閉し再度不活性ガスを再注入するわけである。

より具体的には、電圧検知器が仕切弁を作動させ、不活性ガスを再注入させる両極の電位差変化を 10 mV 以上にすることで外部からの侵入ガスあるいは微量ガスリークによる触媒劣化を生じない耐久性に優れた燃料電池発電

装置を実現できる。

(比較例)

比較例は、実施の形態 10 および実施の形態 11 と類似しているが、酸素濃度検知器および電圧検知器は具備されておらず、保管工程 2 における原料ガスの再注入を所定の電位差を検知したときにのみ行う起動停止および保管方法である。

図 3 6 に比較例のスタックの電圧変化とアノードの電位変化を示した。

図 3 4 に示したスタック電圧の変化より、保管工程中、燃料電池スタック 3 6 に酸素が侵入して来ても燃料電池スタック 3036 の電圧に変化は見られない（前述したように、酸素は燃料電池スタック 3036 の全体にわたって侵入するために、両極の電位がほぼ同等に変化し、これらの電位差である燃料電池スタック 3 6 の電圧は変化しないのである）。そこで外筐体 3031 に酸素濃度検知器 3050、3051 を具備することで燃料電池スタック 3 6 内の酸素による影響を観察することができる。

すなわち実施の形態 10 の操作を行うことで触媒劣化を防止することができ、起動停止運転を行っても耐久性に優れた燃料電池発電装置を提供することができる。

図 3 5 に示したスタック電圧の変化より、カソードないしアノードに一時的に原料ガスを注入することで両極間の電位差に変化が観察される。これは、外部から酸素が侵入していたことに起因する電位変化と考えられる。

両極間の電位差がゼロでも電位そのものは上昇している場合が多い（前述の理由により、酸素が燃料電池スタック 3036 に侵入していても両極間の電位差はゼロが観察される）。その電位上昇の影響をアノードが受けると R_u 溶出が発生する。実施の形態 11 は、この電位上昇の変化を、一方の電極側へ一時的に原料ガスを流した時の各セルの電位変化を利用して、電圧検知器で観察することができる。

すなわち実施の形態 1 1 の操作を行うことで、酸素による触媒劣化だけでなく電位上昇による触媒劣化を防止することができ、起動停止運転を行っても耐久性に優れた燃料電池発電装置を提供することができる。

図 3 7 に実施の形態 1 0 、実施の形態 1 1 および比較例の起動停止方法を行ったスタックの耐久性の結果を示す。

図 3 7 に示すように、保管工程において原料ガスの再注入を行った実施の形態 1 0 および実施の形態 1 1 は、比較例と比較して、起動停止回数 1 0 0 0 0 回における耐久劣化率を非常に低い値を維持することが可能である。

これは、前述したように、保管停止時に原料ガスを再注入することで酸素による触媒劣化および電位上昇による触媒劣化を防止することができたことを示している。

本実施の形態によれば、長期間燃料電池発電装置を停止保管した場合でも触媒の劣化を生じず高い耐久性能を発揮できる燃料電池発電装置を提供することができる。

また、以上の実施の形態 1 0 および 1 1 は、以下のような発明の実施の形態にも相当するものとしてもよい。すなわち、第 1 の発明として、燃料電池の保管期間において、（1）前記燃料電池の酸化剤極に対して所定の酸化剤ガスを供給し排出するための酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも上流に設けられた酸化剤ガス流路上流弁と、前記酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも下流に設けられた酸化剤ガス流路下流弁との間の部分における酸化剤ガス流路酸素濃度の検知、および／または（2）前記燃料電池の燃料極に対して所定の燃料ガスを供給し排出するため燃料ガス流路において前記燃料極よりも上流に設けられた燃料ガス流路上流弁と、前記燃料ガス供給流路において前記燃料極よりも下流に設けられた燃料ガス流路下流弁との間の部分における燃料ガス流路酸素濃度の検知を行う酸素濃度検知手段）と

前記検知された酸化剤ガス流路酸素濃度および／または前記検知された燃料ガス流路酸素濃度が所定値以上である場合に、（a）前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および／または（b）前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行うページ用ガス注入手段とを備えた、燃料電池運転装置としてもよい。

また、第2の発明として、前記所定の燃料ガスを清浄化する燃料ガス清浄化手段をさらに備え、

前記所定のページ用ガスは、前記清浄化された燃料ガスである第1の発明の燃料電池運転装置としてもよい。

また、第3の発明として、前記所定値は、10 ppmである第1の発明の燃料電池運転装置としてもよい。

また、第4の発明として、燃料電池の保管期間において、（1）前記燃料電池の酸化剤極に対して所定の酸化剤ガスを供給し排出するための酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも上流に設けられた酸化剤ガス流路上流弁と、前記酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも下流に設けられた酸化剤ガス流路下流弁との間の部分における酸化剤ガス流路酸素濃度の検知、および／または（2）前記燃料電池の燃料極に対して所定の燃料ガスを供給し排出するため燃料ガス流路において前記燃料極よりも上流に設けられた燃料ガス流路上流弁と、前記燃料ガス供給流路において前記燃料極よりも下流に設けられた燃料ガス流路下流弁との間の部分における燃料ガス流路酸素濃度の検知を行う酸素濃度検知ステップと、

前記検知された酸化剤ガス流路酸素濃度および／または前記検知された燃料ガス流路酸素濃度が所定値以上である場合に、（a）前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および／または（b）前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流

路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行うページ用ガス注入ステップとを備えた、燃料電池運転方法としてもよい。

また、第5の発明として、第4の発明の燃料電池運転方法の、前記検知された酸化剤ガス流路酸素濃度および／または前記検知された燃料ガス流路酸素濃度が所定値以上である場合に、（a）前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および／または（b）前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行うページ用ガス注入ステップをコンピュータに実行させるためのプログラムとしてもよい。

また、第6の発明として、燃料電池の保管期間において、（1）前記燃料電池の酸化剤極に対して所定の酸化剤ガスを供給し排出するための酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも上流に設けられた酸化剤ガス流路上流弁と、前記酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも下流に設けられた酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または（2）前記燃料電池の燃料極に対して所定の燃料ガスを供給し排出するため燃料ガス流路において前記燃料極よりも上流に設けられた燃料ガス流路上流弁と、前記燃料ガス供給流路において前記燃料極よりも下流に設けられた燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行う第一のページ用ガス注入手段と、

また、前記酸化剤極の電位と前記燃料極の電位との電位差の検知を行う電位差検知手段と、

前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入が行われる前後における前記検知が行われた電位差の変化が所定値以上である場合に、

（a）前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分

に対する所定のページ用ガスの注入、および（b）前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を再び行う第二のページ用ガス注入手段とを備えた、燃料電池運転装置としてもよい。

また、第7の発明として、前記所定の燃料ガスを清浄化する燃料ガス清浄化手段をさらに備え、

前記所定のページ用ガスは、前記清浄化された燃料ガスである第6の発明の燃料電池運転装置としてもよい。

また、第8の発明として、前記所定値は、10mVである第6の発明の燃料電池運転装置としてもよい。

また、第9の発明として、燃料電池の保管期間において、（1）前記燃料電池の酸化剤極に対して所定の酸化剤ガスを供給し排出するための酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも上流に設けられた酸化剤ガス流路上流弁と、前記酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも下流に設けられた酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または（2）前記燃料電池の燃料極に対して所定の燃料ガスを供給し排出するため燃料ガス流路において前記燃料極よりも上流に設けられた燃料ガス流路上流弁と、前記燃料ガス供給流路において前記燃料極よりも下流に設けられた燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行う第一のページ用ガス注入ステップと、

前記酸化剤極の電位と前記燃料極の電位との電位差の検知を行う電位差検知ステップと、

前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入が行われる前後における前記検知が行われた電位差の変化が所定値以上である場合に、

(a) 前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および(b) 前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を再び行う第二のページ用ガス注入ステップとを備えた、燃料電池運転方法としてもよい。

また、第10の発明として、第9の発明の燃料電池運転方法の、燃料電池の保管期間において、(1) 前記燃料電池の酸化剤極に対して所定の酸化剤ガスを供給し排出するための酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも上流に設けられた酸化剤ガス流路上流弁と、前記酸化剤ガス流路において前記酸化剤極よりも下流に設けられた酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または(2) 前記燃料電池の燃料極に対して所定の燃料ガスを供給し排出するため燃料ガス流路において前記燃料極よりも上流に設けられた燃料ガス流路上流弁と、前記燃料ガス供給流路において前記燃料極よりも下流に設けられた燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を行う第一のページ用ガス注入ステップと、前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、または前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入が行われる前後における前記検知が行われた電位差の変化が所定値以上である場合に、(a) 前記酸化剤ガス流路上流弁と前記酸化剤ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入、および(b) 前記燃料ガス流路上流弁と前記燃料ガス流路下流弁との間の部分に対する所定のページ用ガスの注入を再び行う第二のページ用ガス注入ステップとをコンピュータに実行させるためのプログラムとしてもよい。

また、第11の発明として、第5または第10の発明のプログラムを担持した記録媒体であって、コンピュータにより処理可能な記録媒体としてもよ

い。

なお、本発明にかかるプログラムは、上述した本発明の燃料電池システムの全部または一部の手段（または、装置、素子、回路、部等）の機能をコンピュータにより実行させるためのプログラムであって、コンピュータと協働して動作するプログラムであってもよい。

また、本発明は、上述した本発明の燃料電池発電システムの全部または一部の手段の全部または一部の機能をコンピュータにより実行させるためのプログラムを担持した媒体であり、コンピュータにより読み取り可能且つ、読み取られた前記プログラムが前記コンピュータと協働して前記機能を実行する媒体であってもよい。

なお、本発明の上記「一部の手段（または、装置、素子、回路、部等）」、本発明の上記「一部のステップ（または、工程、動作、作用等）」とは、それらの複数の手段またはステップの内の、幾つかの手段またはステップを意味し、あるいは、一つの手段またはステップの内の、一部の機能または一部の動作を意味するものである。

また、本発明の一部の装置（または、素子、回路、部等）とは、それらの複数の装置の内の、幾つかの装置を意味し、あるいは、一つの装置の内の、一部の手段（または、素子、回路、部等）を意味し、あるいは、一つの手段の内の、一部の機能を意味するものである。

また、本発明のプログラムを記録した、コンピュータに読みとり可能な記録媒体も本発明に含まれる。

また、本発明のプログラムの一利用形態は、コンピュータにより読み取り可能な記録媒体に記録され、コンピュータと協働して動作する態様であっても良い。

また、本発明のプログラムの一利用形態は、伝送媒体中を伝送し、コンピュータにより読みとられ、コンピュータと協働して動作する態様で

あっても良い。

また、本発明のデータ構造としては、データベース、データフォーマット、データテーブル、データリスト、データの種類などを含む。

また、記録媒体としては、ROM等が含まれ、伝送媒体としては、インターネット等の伝送機構、光・電波・音波等が含まれる。

また、上述した本発明のコンピュータは、CPU等の純然たるハードウェアに限らず、ファームウェアや、OS、更に周辺機器を含むものであっても良い。

なお、以上説明した様に、本発明の構成は、ソフトウェア的に実現しても良いし、ハードウェア的に実現しても良い。

産業上の利用可能性

本発明に係る燃料電池システムは、電解質膜の乾燥促進および局所反応等の問題に適切に対応できて、燃料電池の停止および発電を反復しても燃料電池の性能安定化が図れて、例えばポータブル電源、携帯機器用電源、電気自動車用電源、家庭用の燃料電池システムとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. 燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させる燃料電池と、前記燃料ガスを、前記燃料電池のアノード側へ供給する燃料ガス供給手段と、

前記酸化剤ガスを、前記燃料電池のカソード側へ供給する酸化剤ガス供給手段と、

前記燃料ガスの原料ガスを、前記燃料電池へ供給する原料ガス供給手段と、

前記燃料ガス供給手段、前記酸化剤ガス供給手段および前記原料ガス供給手段を制御する制御手段とを備え、

前記制御手段の制御により、

前記燃料電池の発電を開始する際に、

前記酸化剤ガス供給手段および前記燃料ガス供給手段が前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する前に、前記原料ガス供給手段が前記燃料電池の、少なくともカソード側を前記原料ガスでページする、燃料電池システム。

2. 前記原料ガス供給手段は、前記燃料電池内の前記カソード側をページした後、アノード側をページする、請求の範囲第1項記載の燃料電池システム。

3. 前記燃料ガス供給手段と前記燃料電池のカソード側との間に設けられた燃料ガス配管と、

前記燃料ガス配管の途中に設けられた燃料ガス開閉弁と、

前記酸化剤ガス供給手段と前記燃料電池のアノード側との間に設けられた酸化剤ガス配管と、

前記酸化剤ガス配管の途中に設けられた酸化剤ガス開閉弁と、

前記原料ガス供給手段と、前記酸化剤ガス開閉弁と前記燃料電池のカソード側との間の前記酸化剤ガス配管の一部分に接続された原料ガス配管と、

前記原料ガス配管の途中に設けられた原料ガス開閉弁とを備えた、

請求の範囲第1項または第2項記載の燃料電池システム。

4. 前記燃料電池のカソード側から排出されるオフガスを排出するカソード側排出配管と、

前記カソード側排出配管の途中に設けられたカソード側オフガス開閉弁と、

前記ページを、

前記カソード側オフガス開閉弁を開け、

前記原料ガス開閉弁を所定の期間開けた後閉じる、ことにより行う、
請求の範囲第3項記載の燃料電池システム。

5. 前記原料ガス供給手段と、前記燃料ガス開閉弁と前記燃料電池のアノード側との間との間の前記原料ガス配管の一部分に接続された付加原料ガス配管と、

前記付加原料ガス配管の途中に設けられた付加原料ガス開閉弁と、

前記燃料電池のアノード側から排出されるオフガスを排出するアノード側排出配管と、

前記アノード側排出配管の途中に設けられたアノード側オフガス開閉弁とを備え、

前記ページを、

前記原料ガス開閉弁を開けた後に、

さらに前記アノード側オフガス開閉弁を開け、

前記付加原料ガス開閉弁を所定の期間開ける、ことにより行う、請求

の範囲第4項記載の燃料電池システム。

6. 前記酸化剤ガス供給手段および前記燃料ガス供給手段が前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する動作は、
前記アノード側オフガス開閉弁を開けた後に前記燃料ガス開閉弁を開
け、

次いで前記カソード側オフガス開閉弁を開けた後に前記酸化剤ガス開
閉弁を開ける、ことにより、行なう、請求の範囲第5項記載の燃料電池
システム。

7. 燃料ガスと酸化剤ガスとから電力を発生させる燃料電池と、前
記燃料電池に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給手段と、前記燃料電
池に前記燃料ガスを供給する燃料供給手段とを備えた燃料電池システム
の起動方法であって、

前記燃料電池の発電を開始する際に、

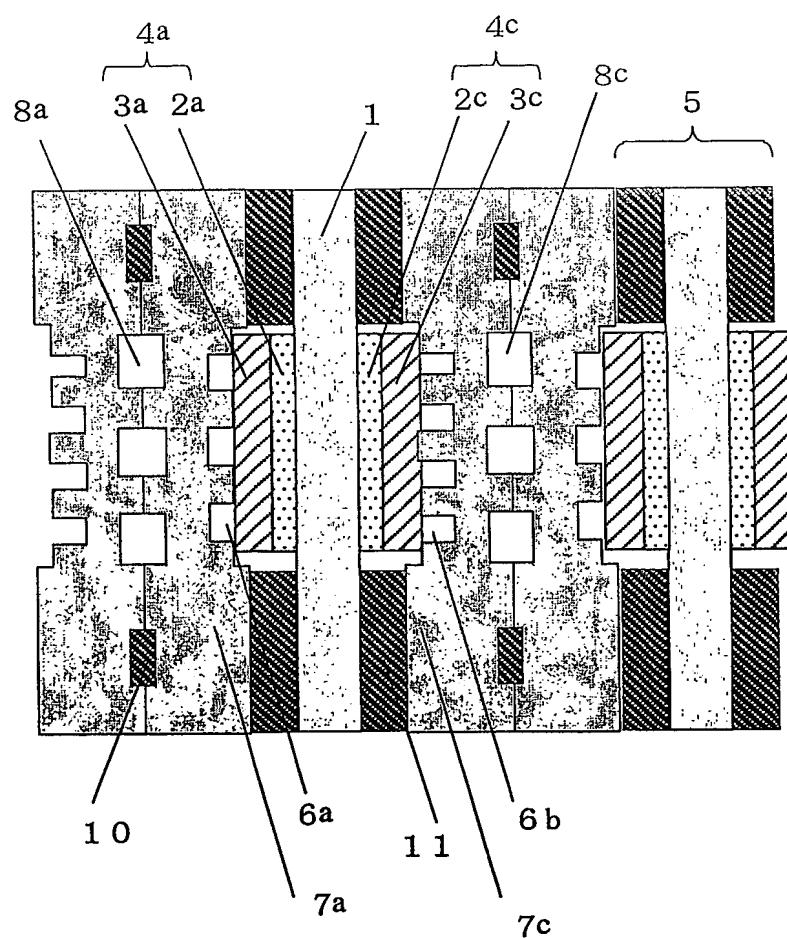
前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記酸化剤ガスを供給する前に、前
記燃料電池の、少なくともカソード側を、前記燃料ガスを生成するのに
用いる原料ガスでパージする、燃料電池発電システムの起動方法。

8. 前記燃料電池内の、前記カソード側をパージした後、前記アノ
ード側をパージする、請求の範囲第7項記載の燃料電池システムの起動
方法。

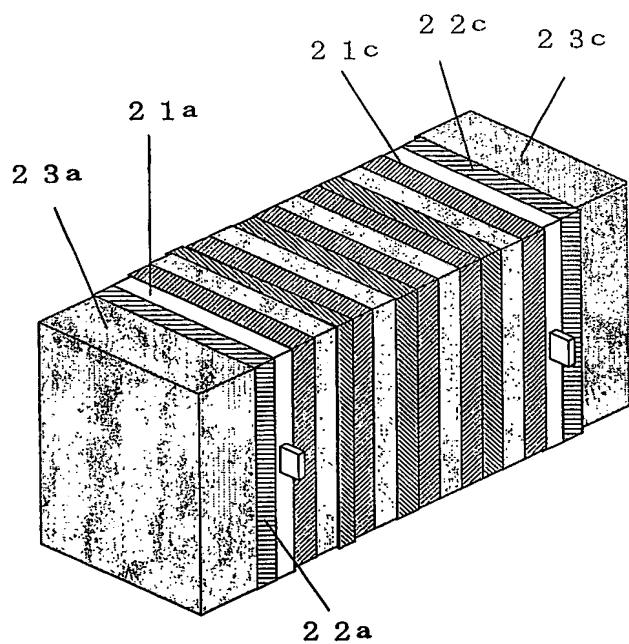
9. 請求の範囲第7項記載の燃料電池システムの起動方法の、前記
燃料電池の発電を開始する際に、前記燃料電池に前記燃料ガス及び前記
酸化剤ガスを供給する前に、前記燃料電池の、少なくともカソード側を
、前記燃料ガスを生成するのに用いる原料ガスでパージする工程を、コ
ンピュータにより制御するためのプログラム。

10. 請求の範囲第9項記載のプログラムを担持した記録媒体であつ
て、コンピュータにより処理可能な記録媒体。

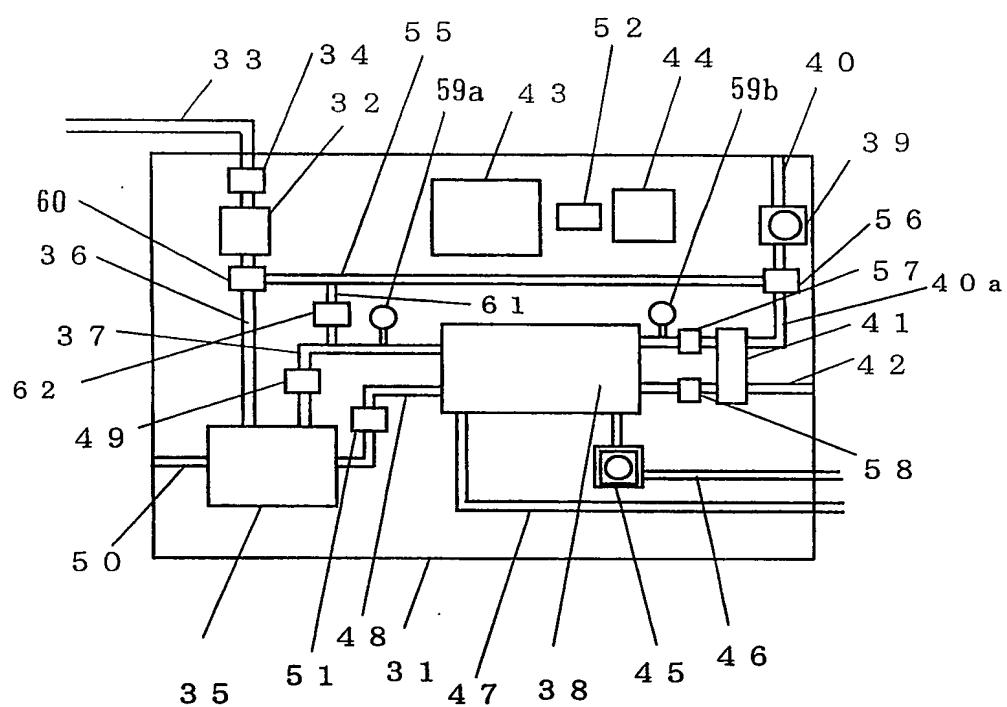
第1図



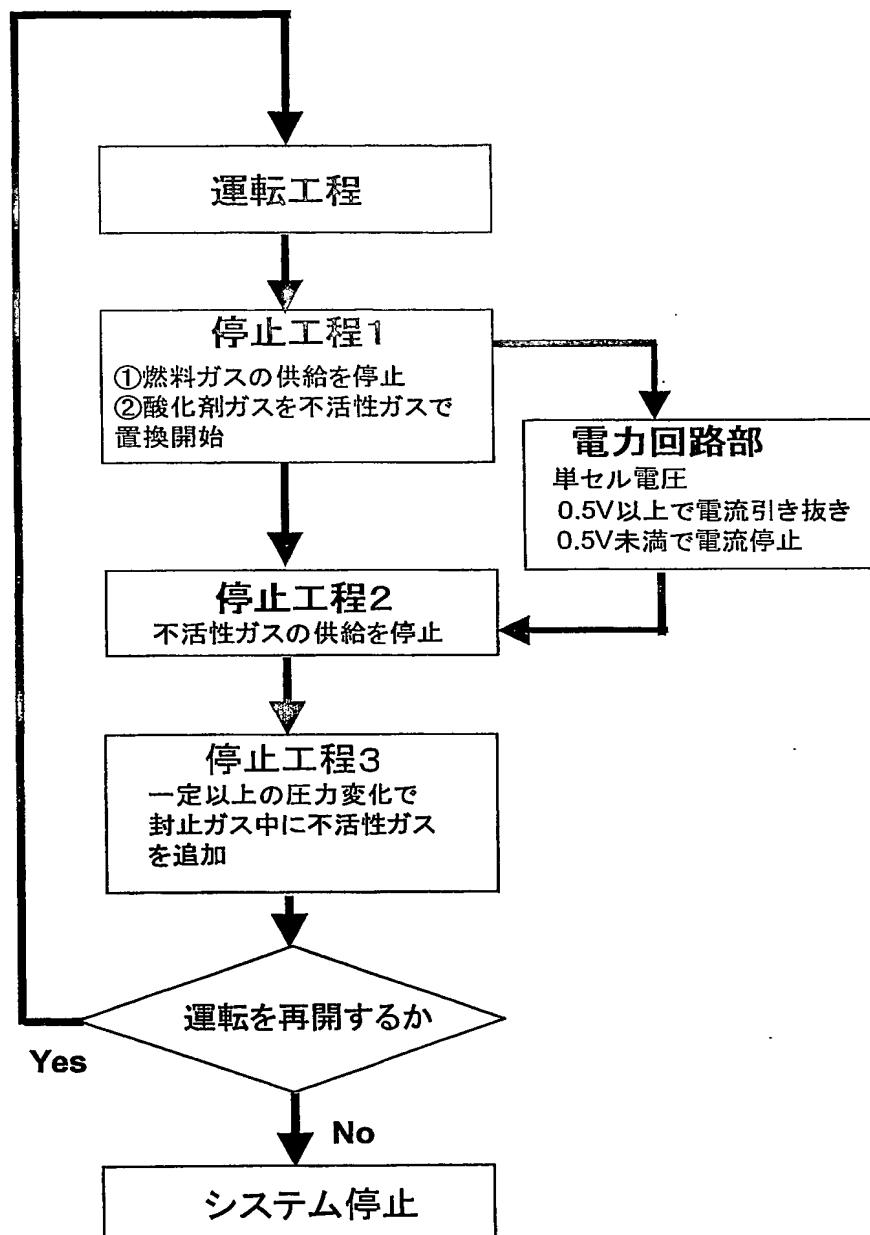
第2図



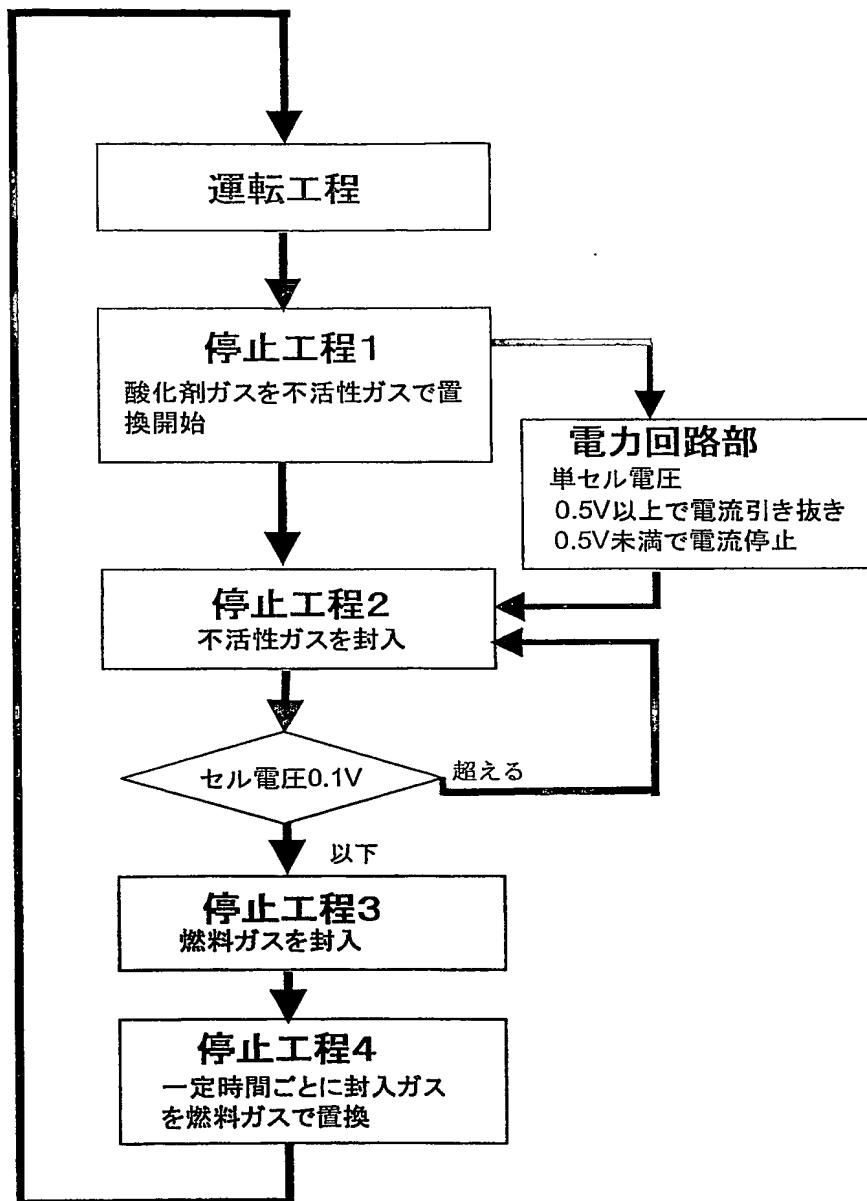
第3図



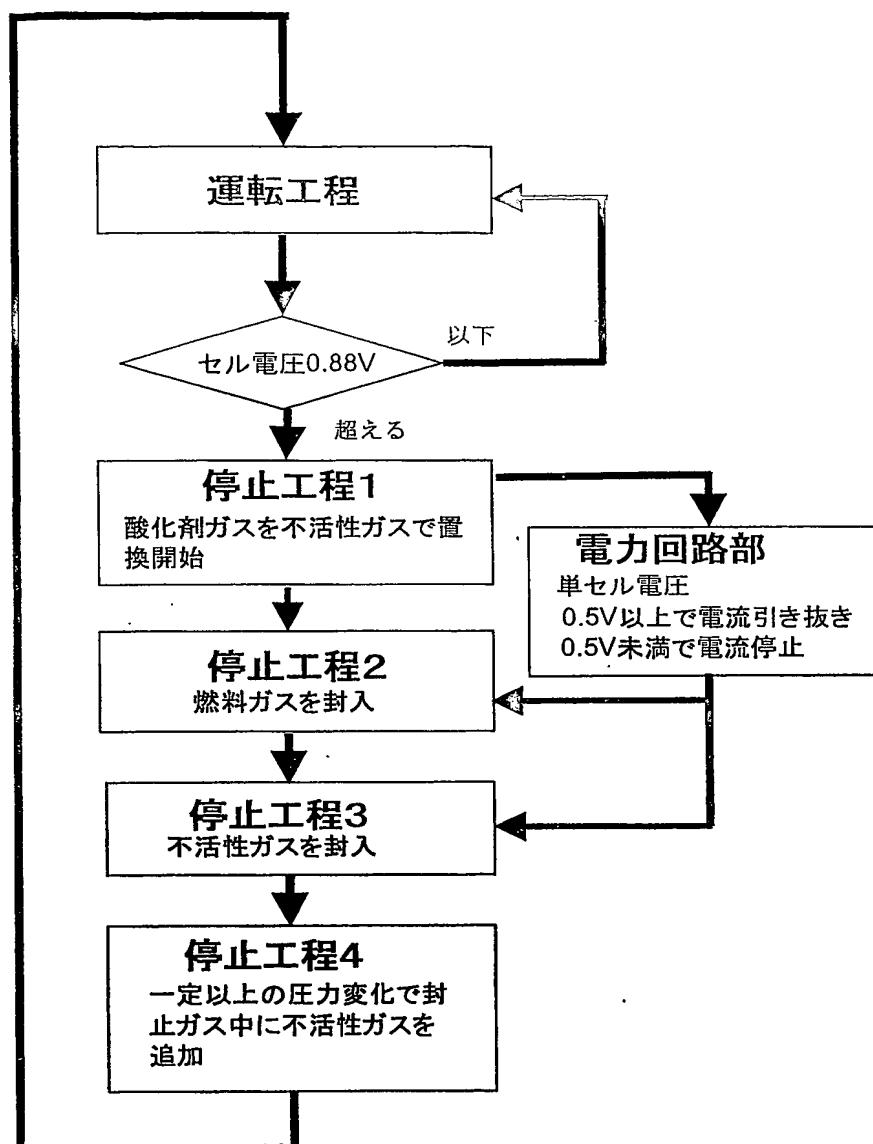
第4図



第5図

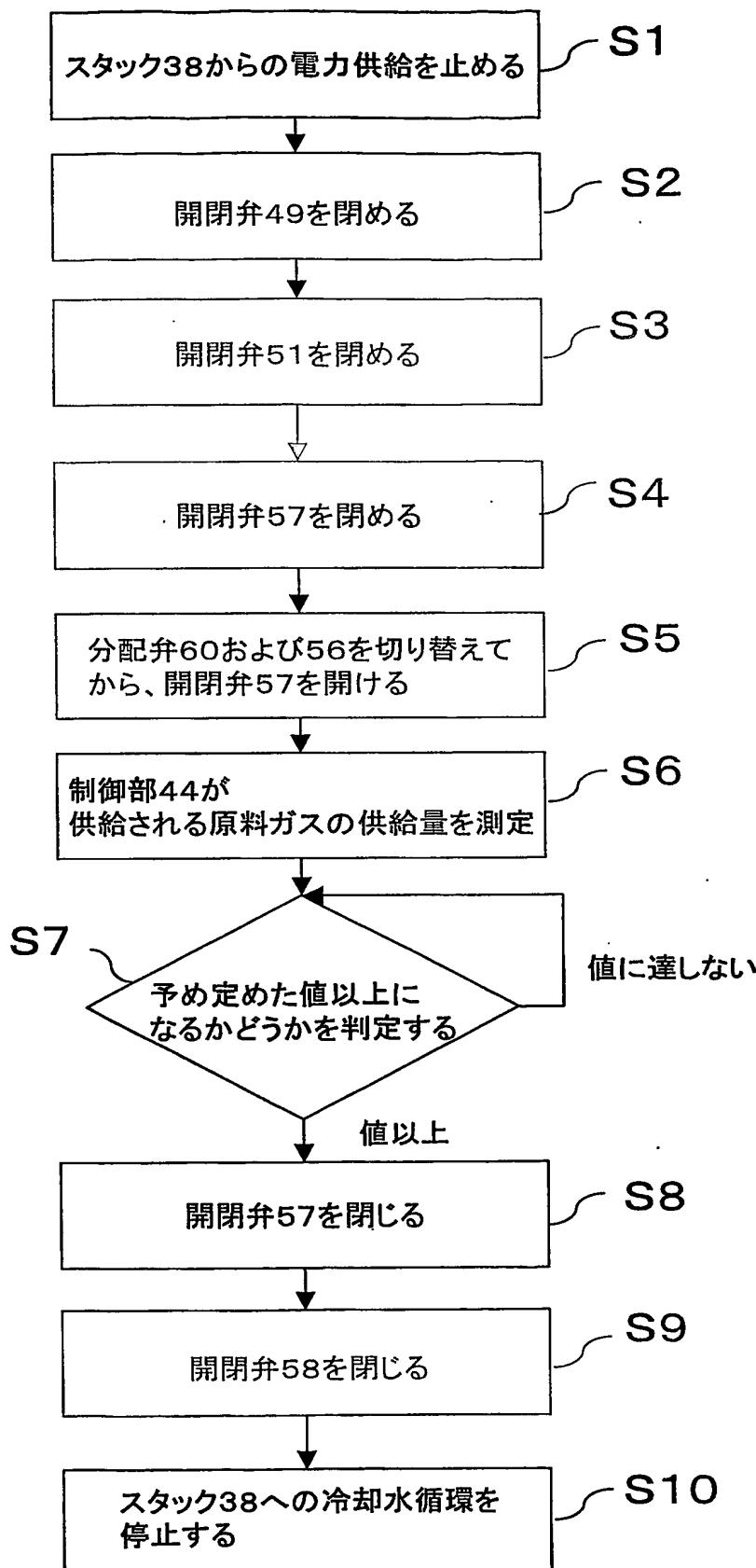


第6図

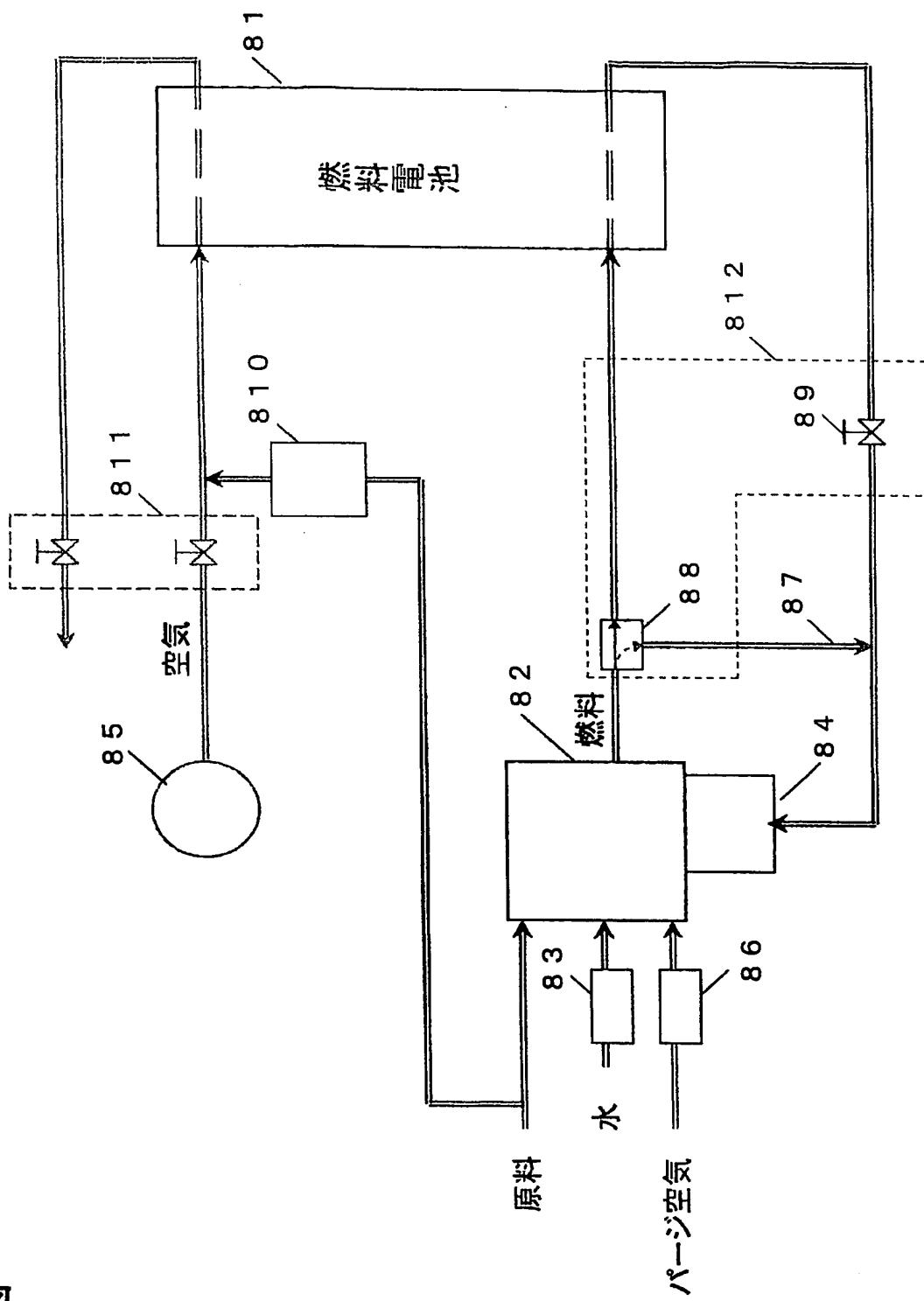


7/35

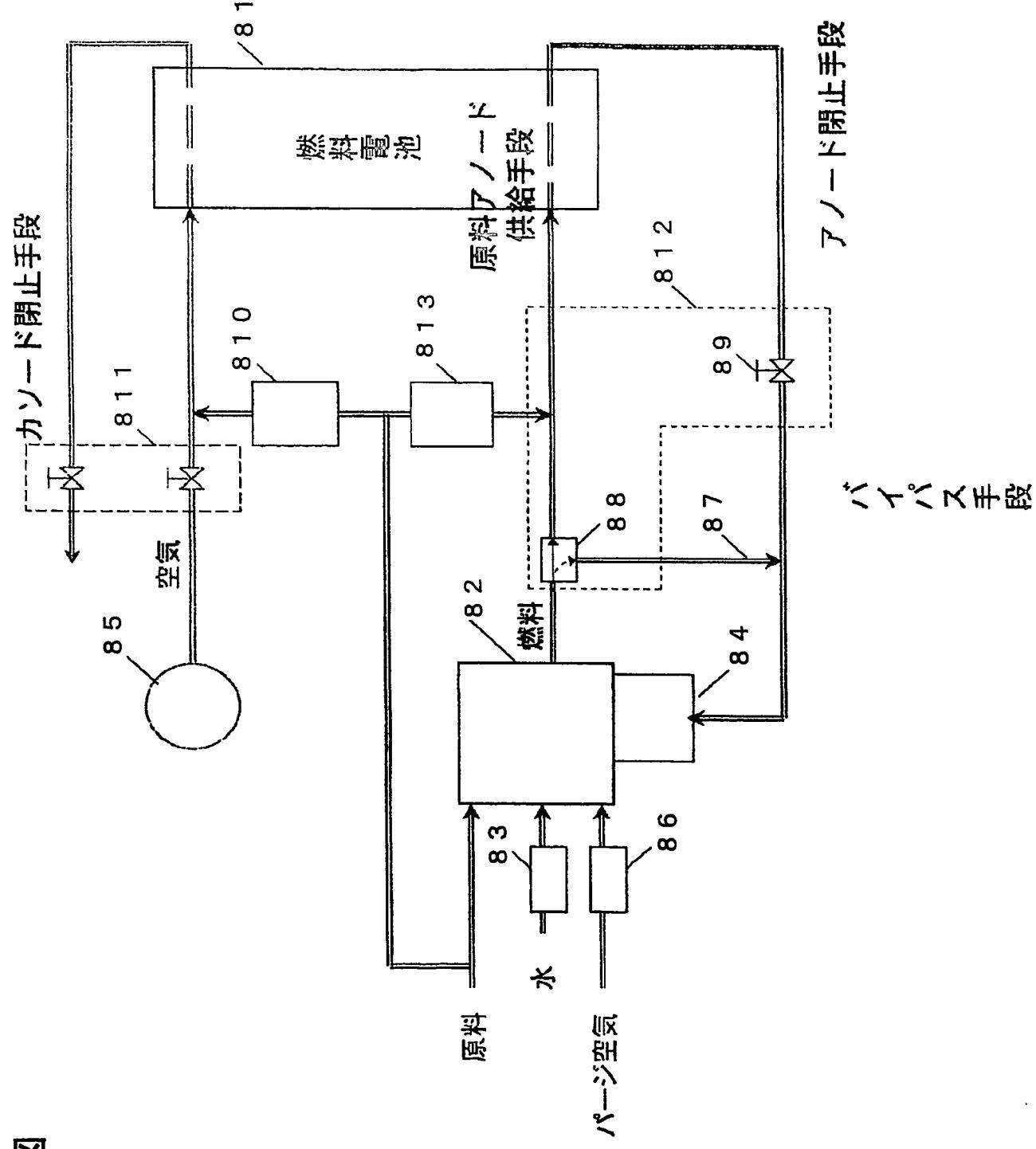
第7図



8/35

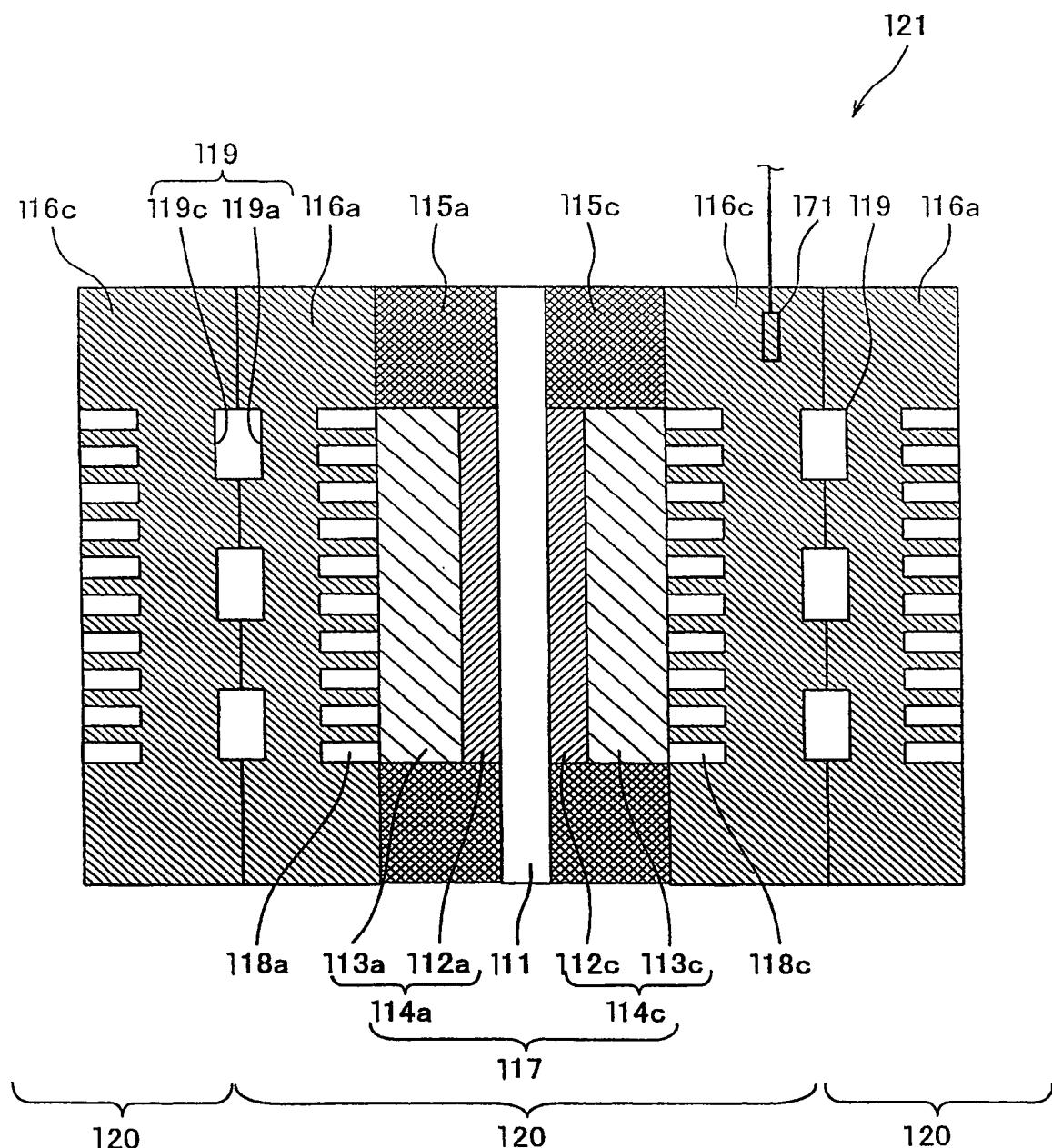


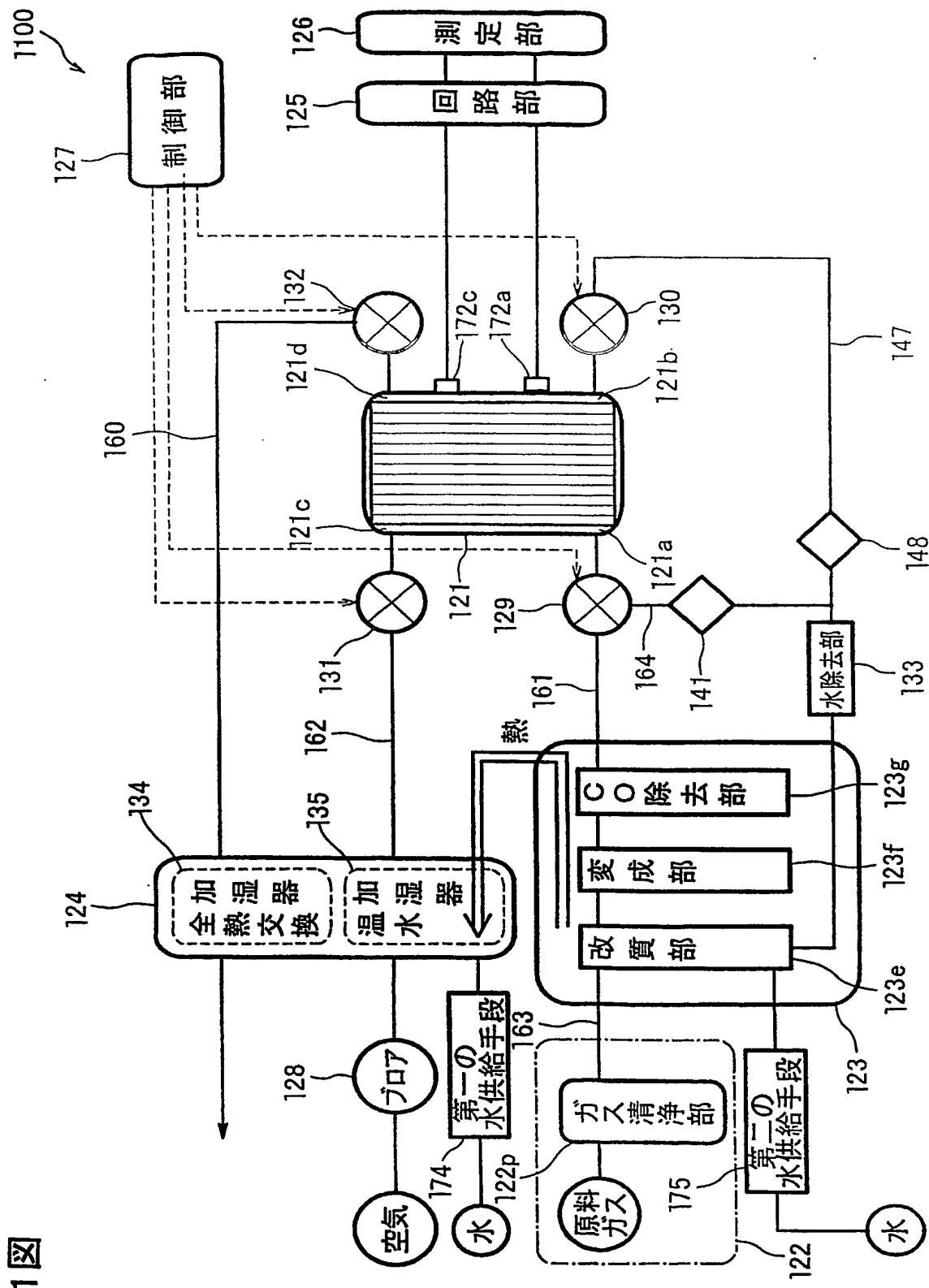
第8図



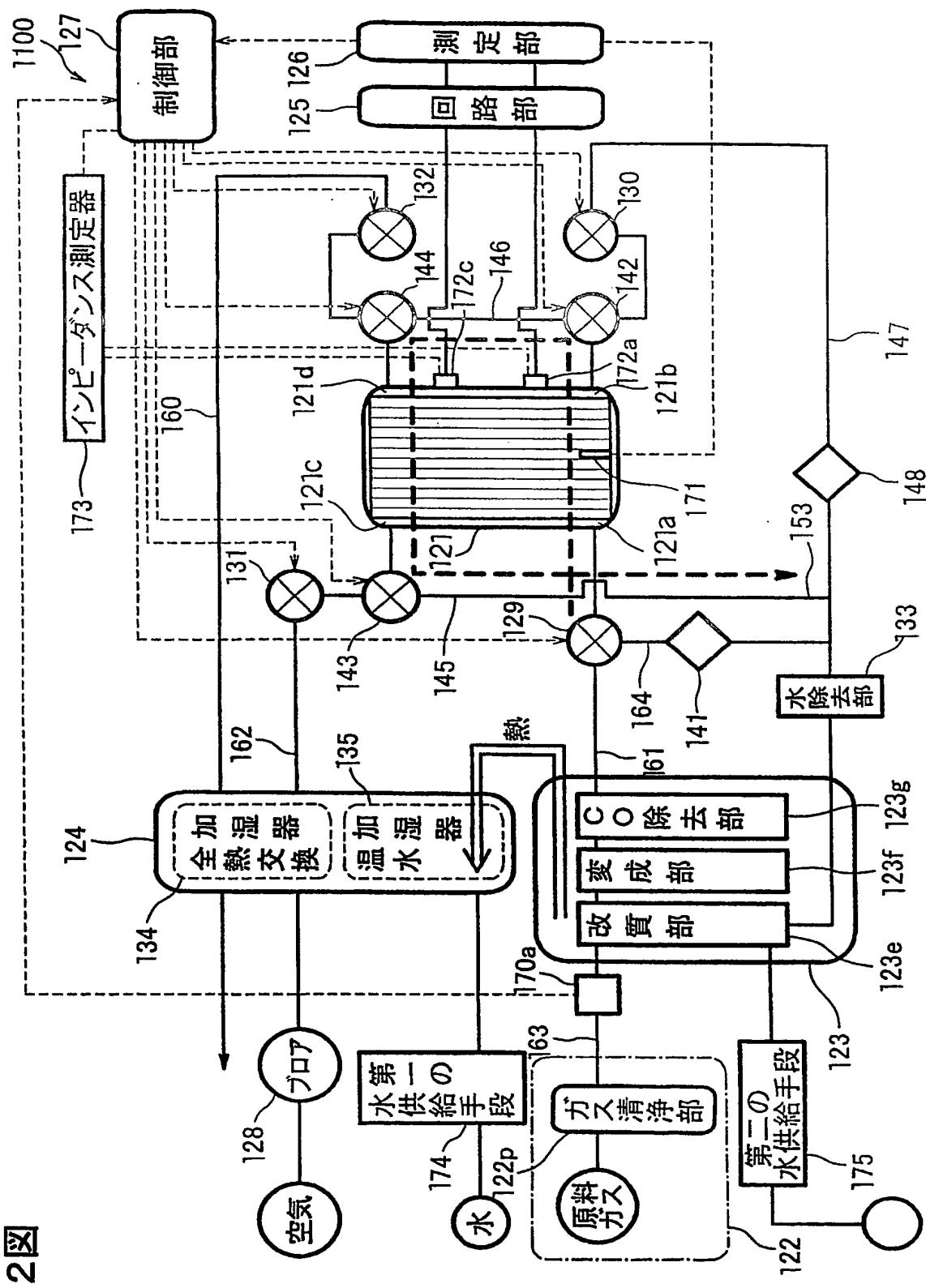
10/35

第10図

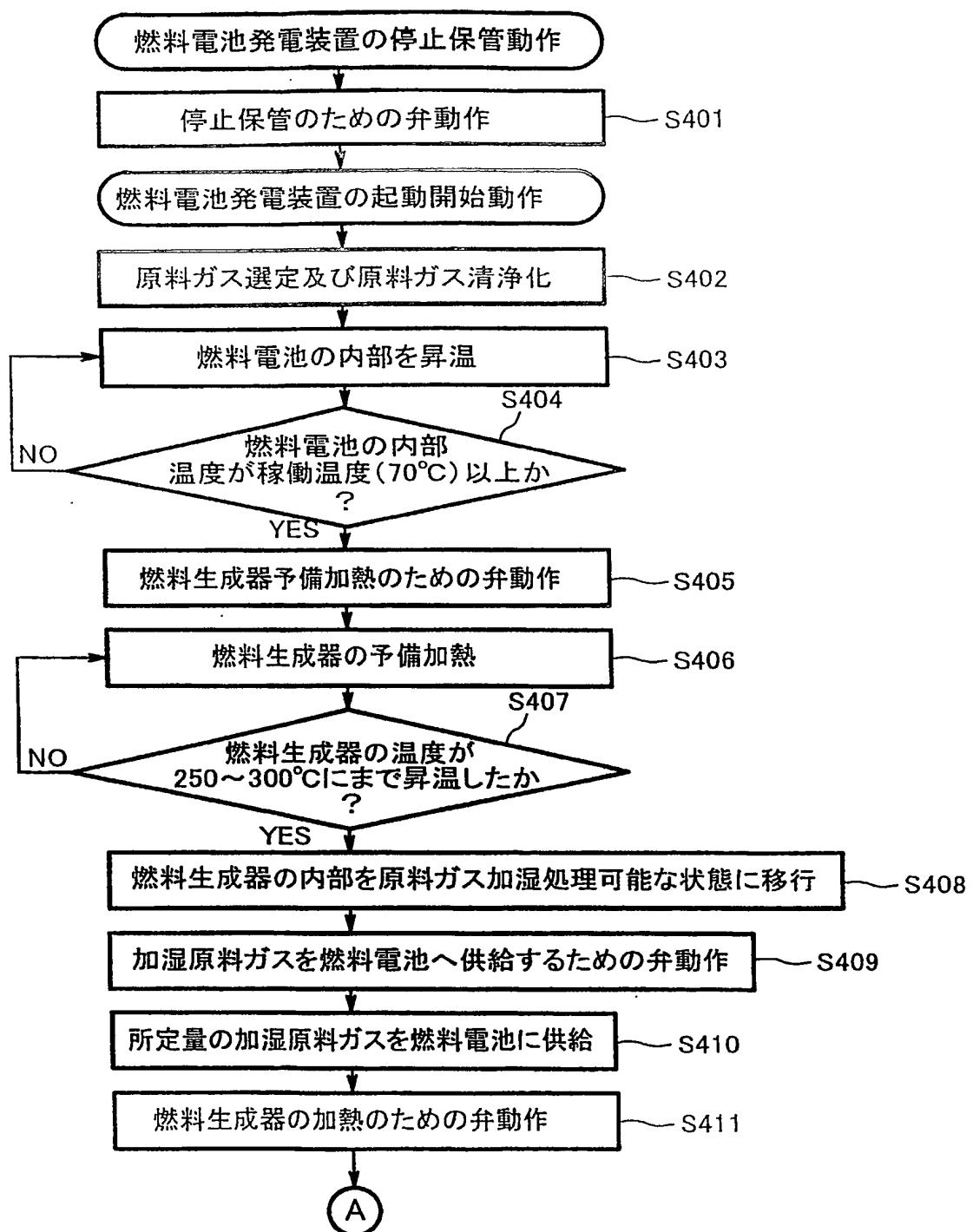




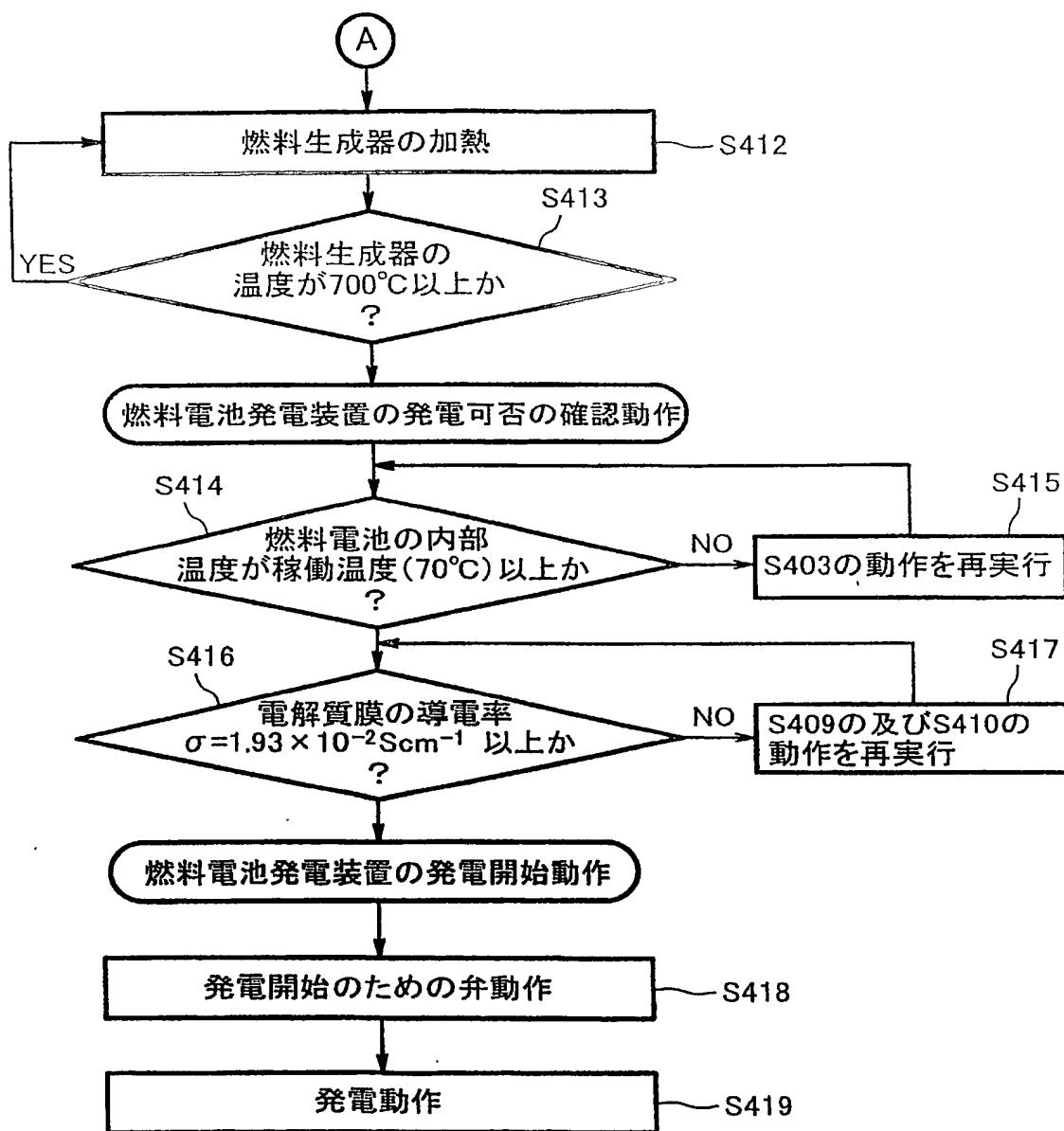
第11図



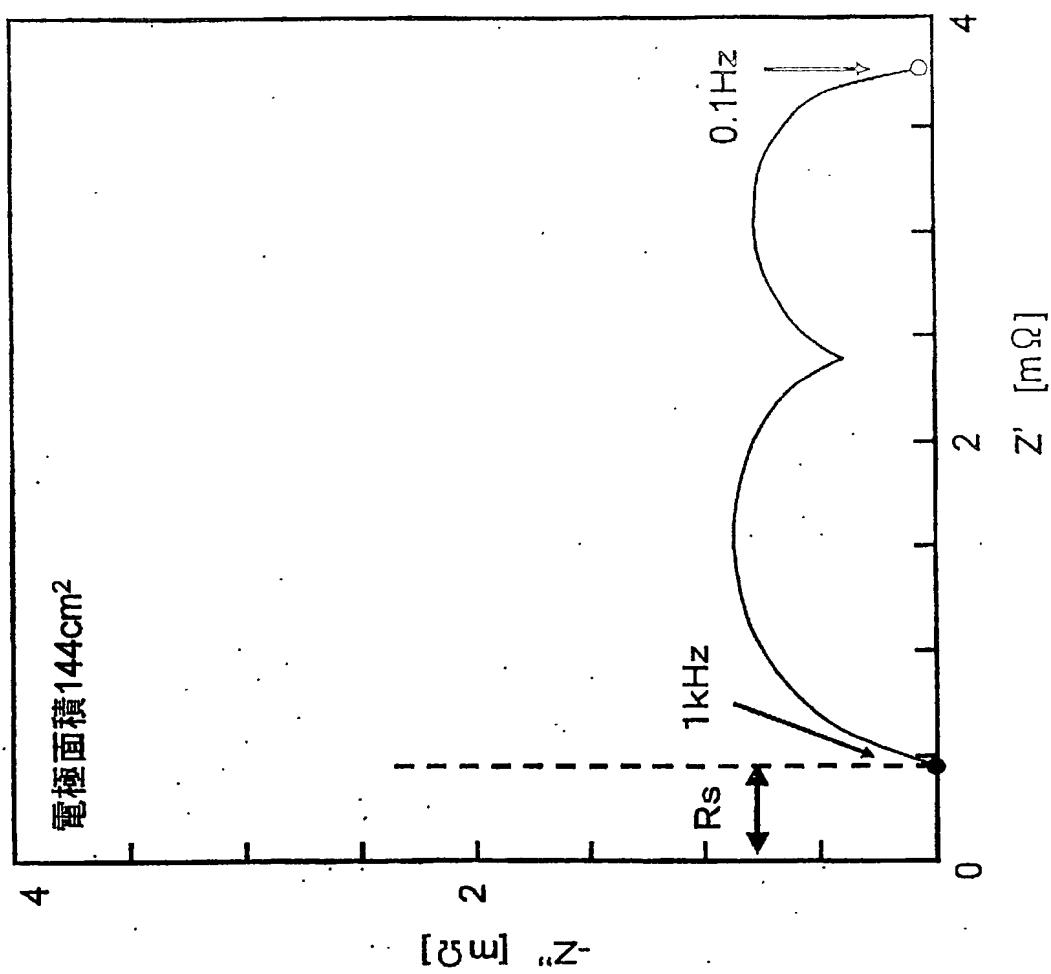
第13図



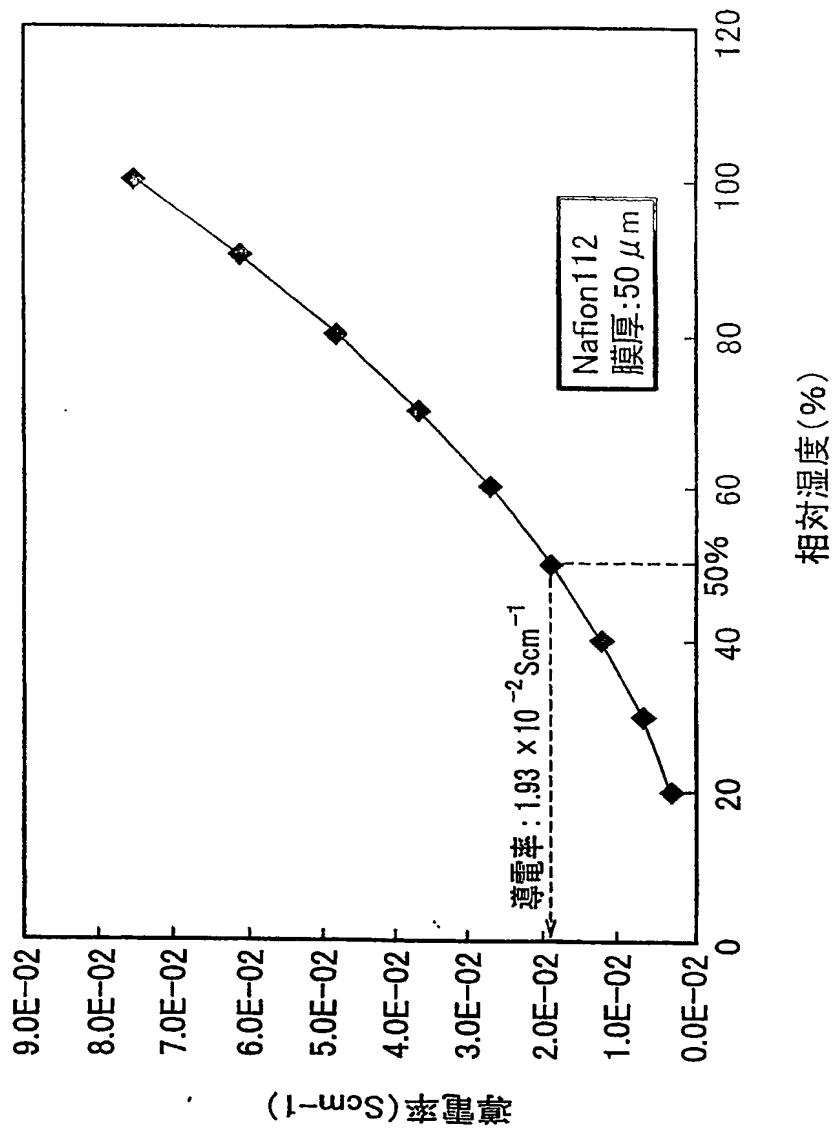
第14図



15/35

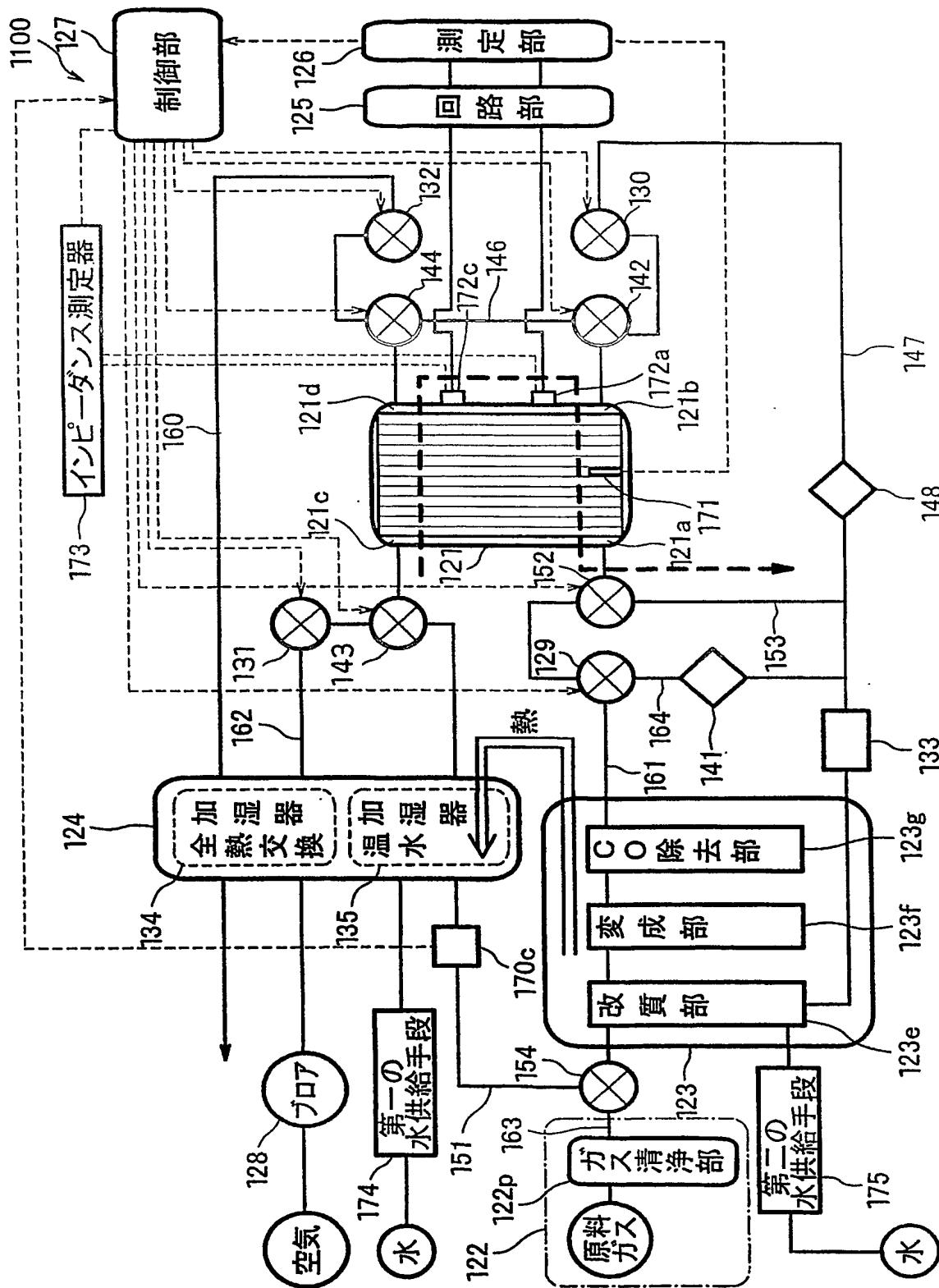


第15図

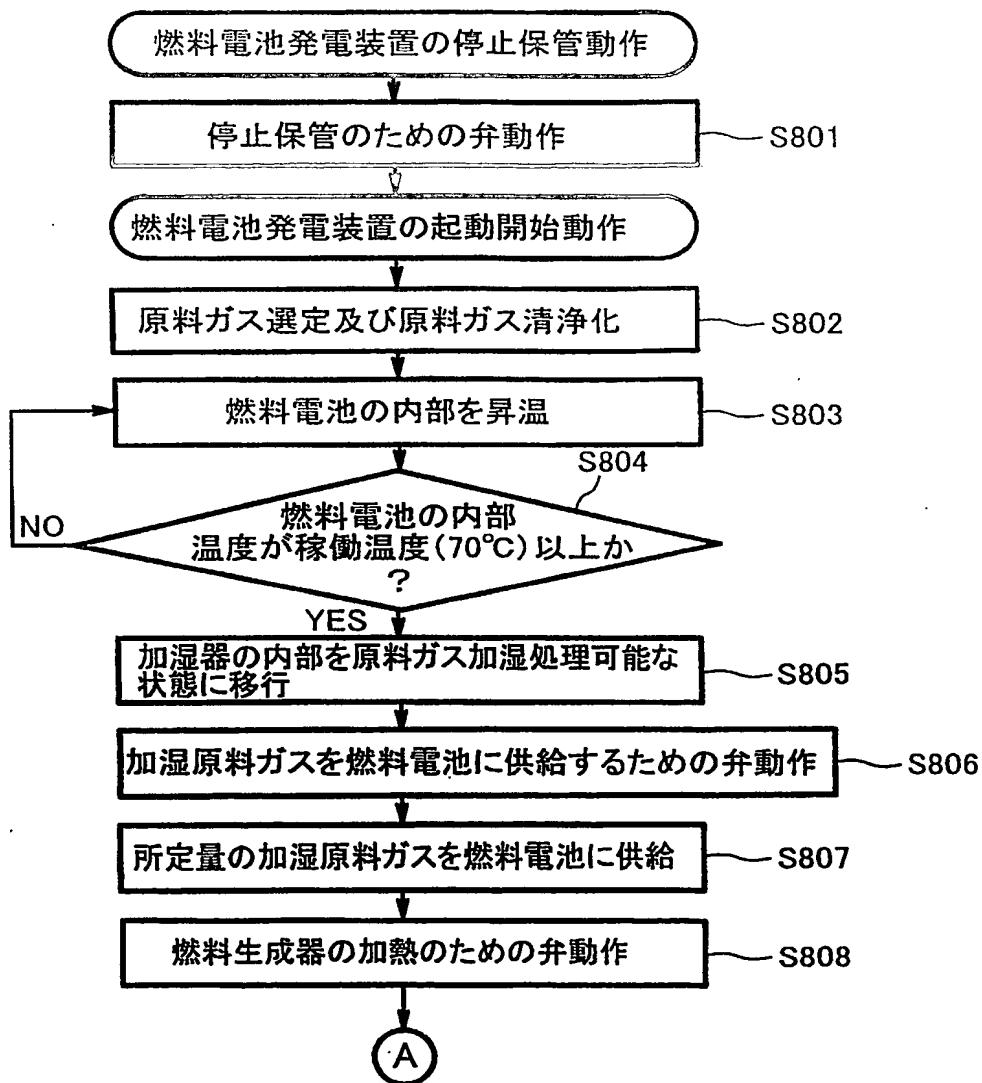


第16図

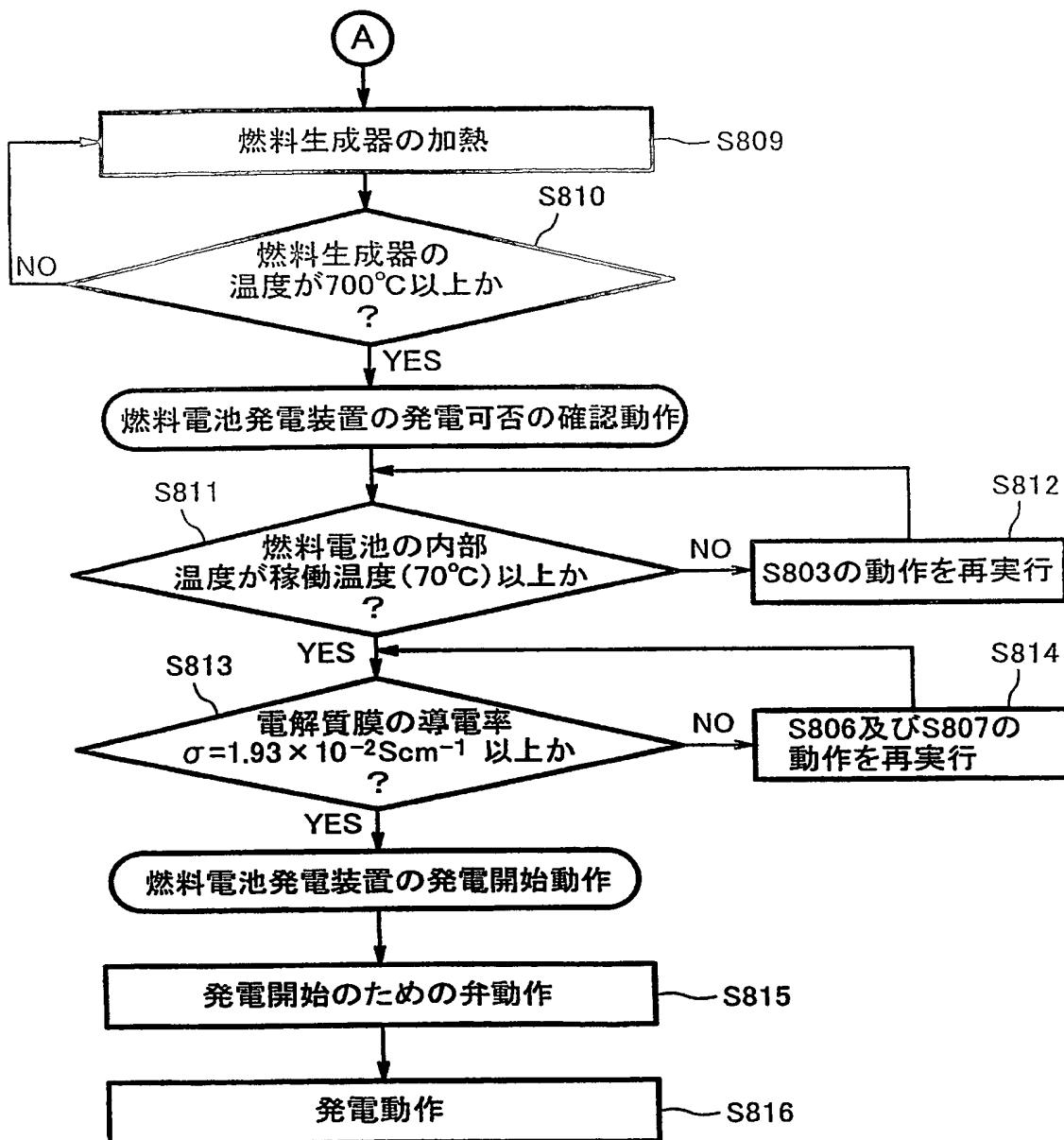
第17図

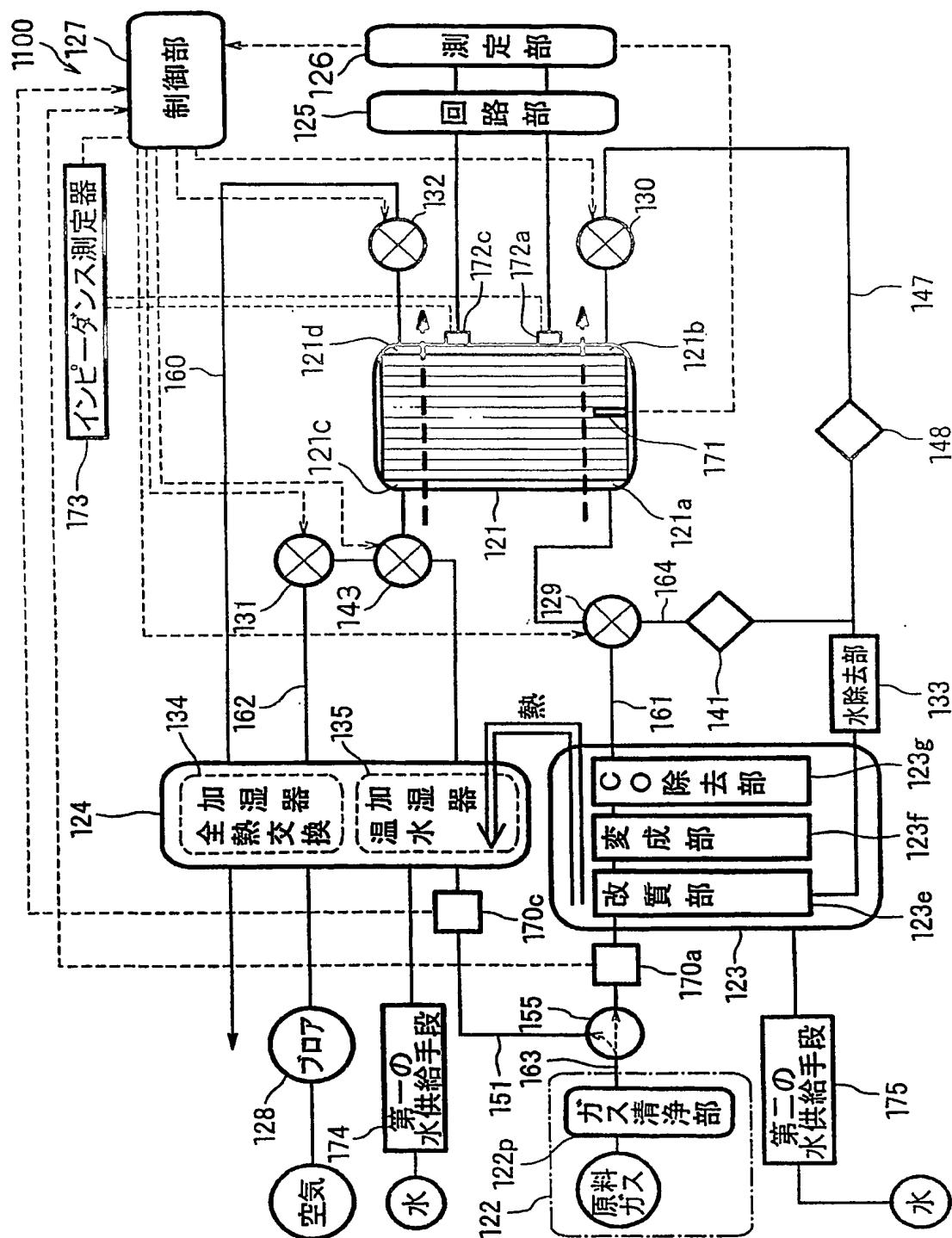


第18図



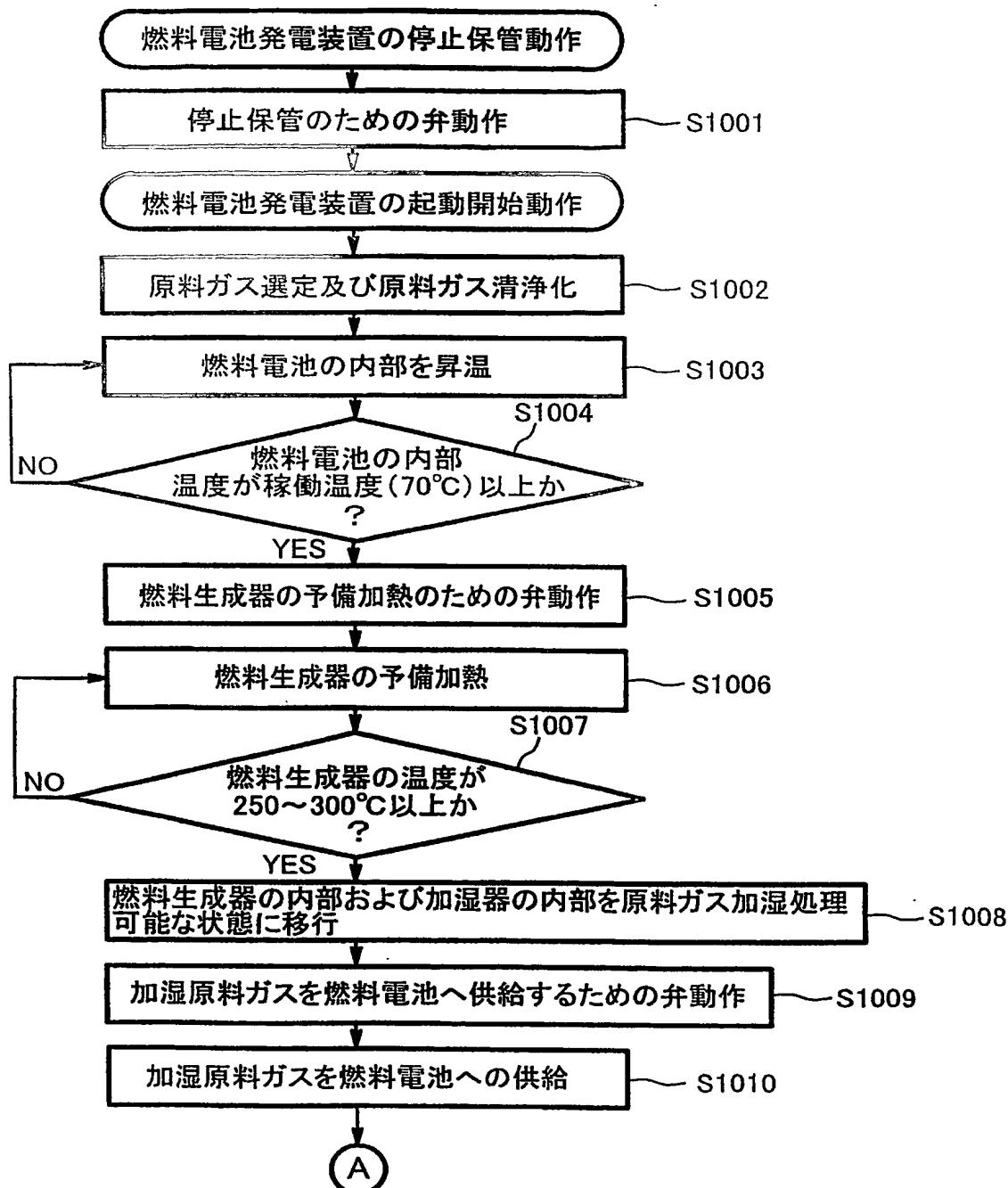
第19図



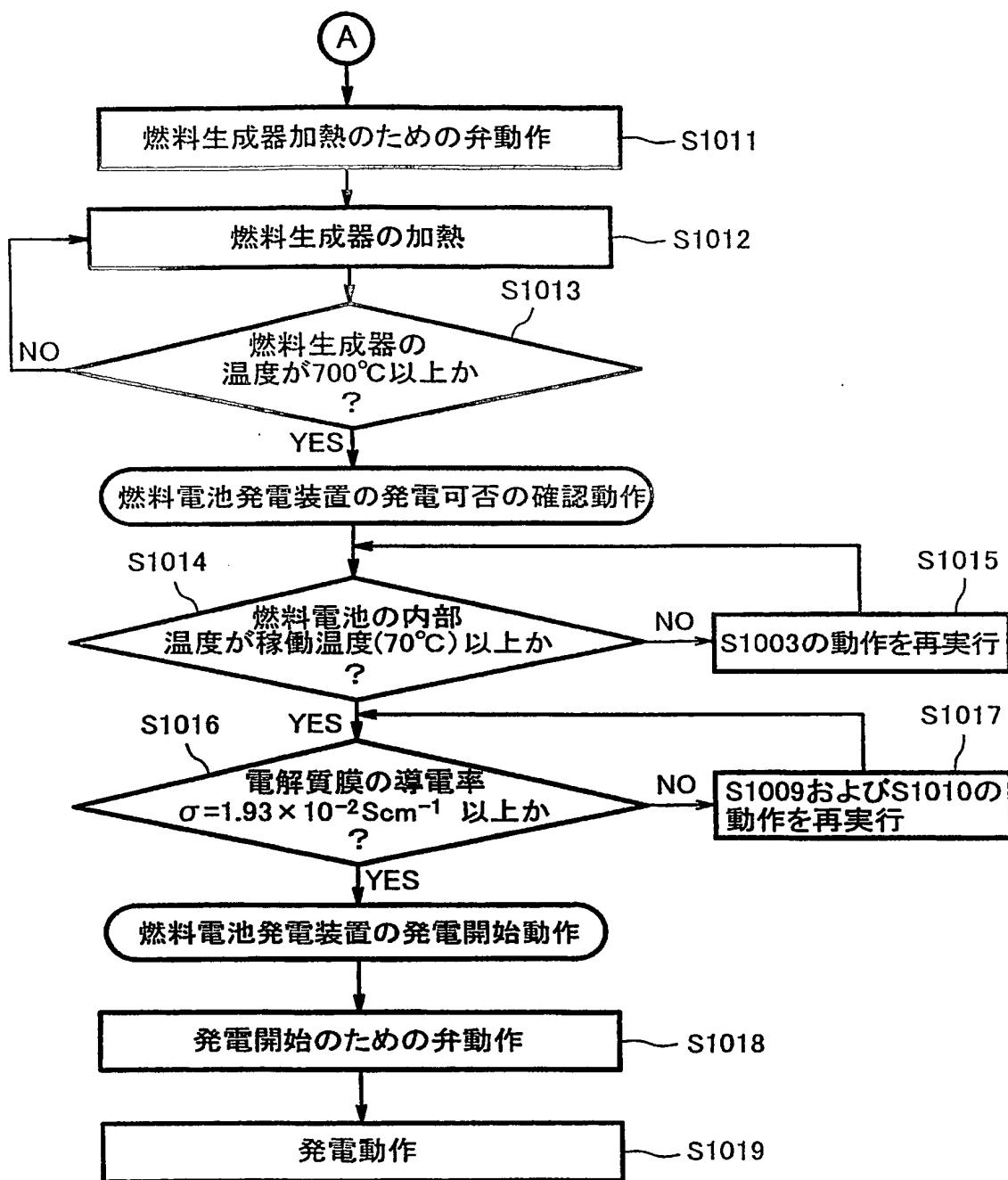


第20図

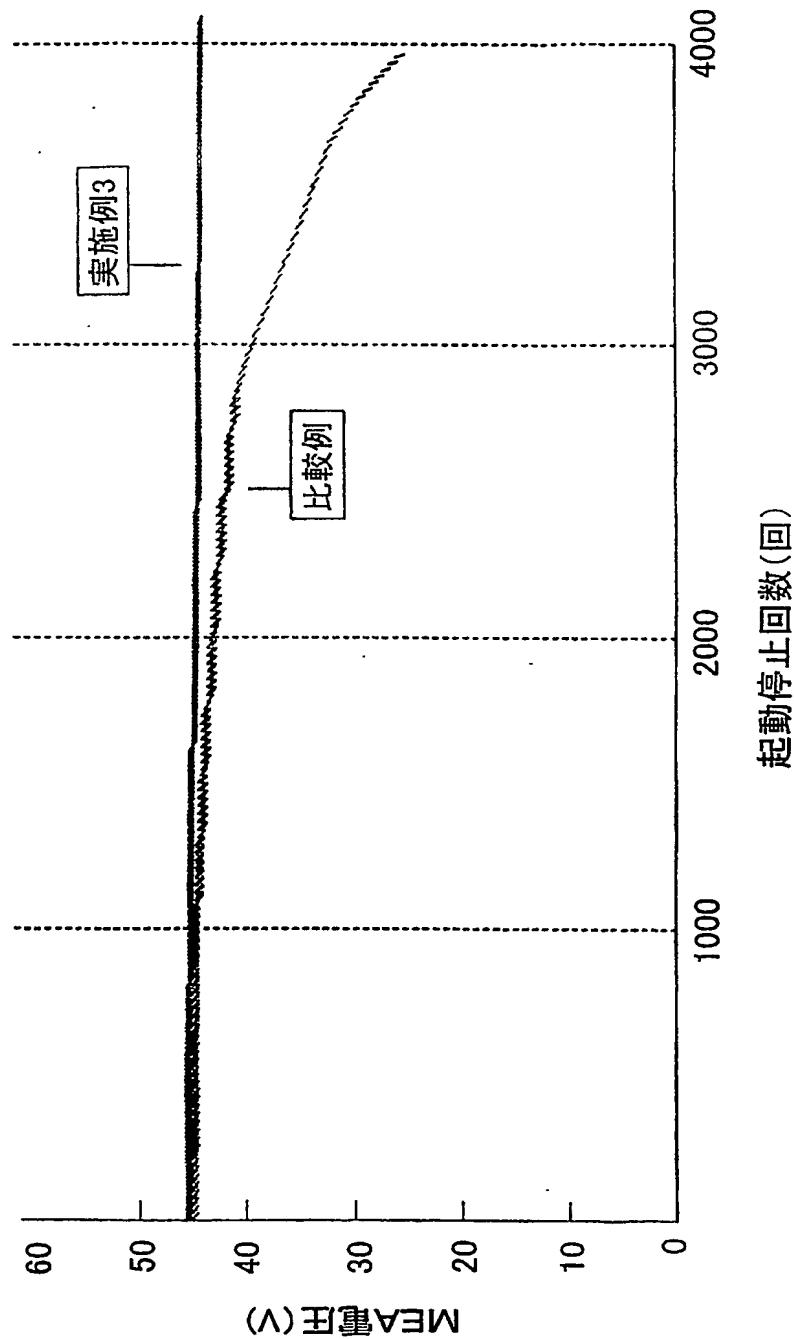
第21図



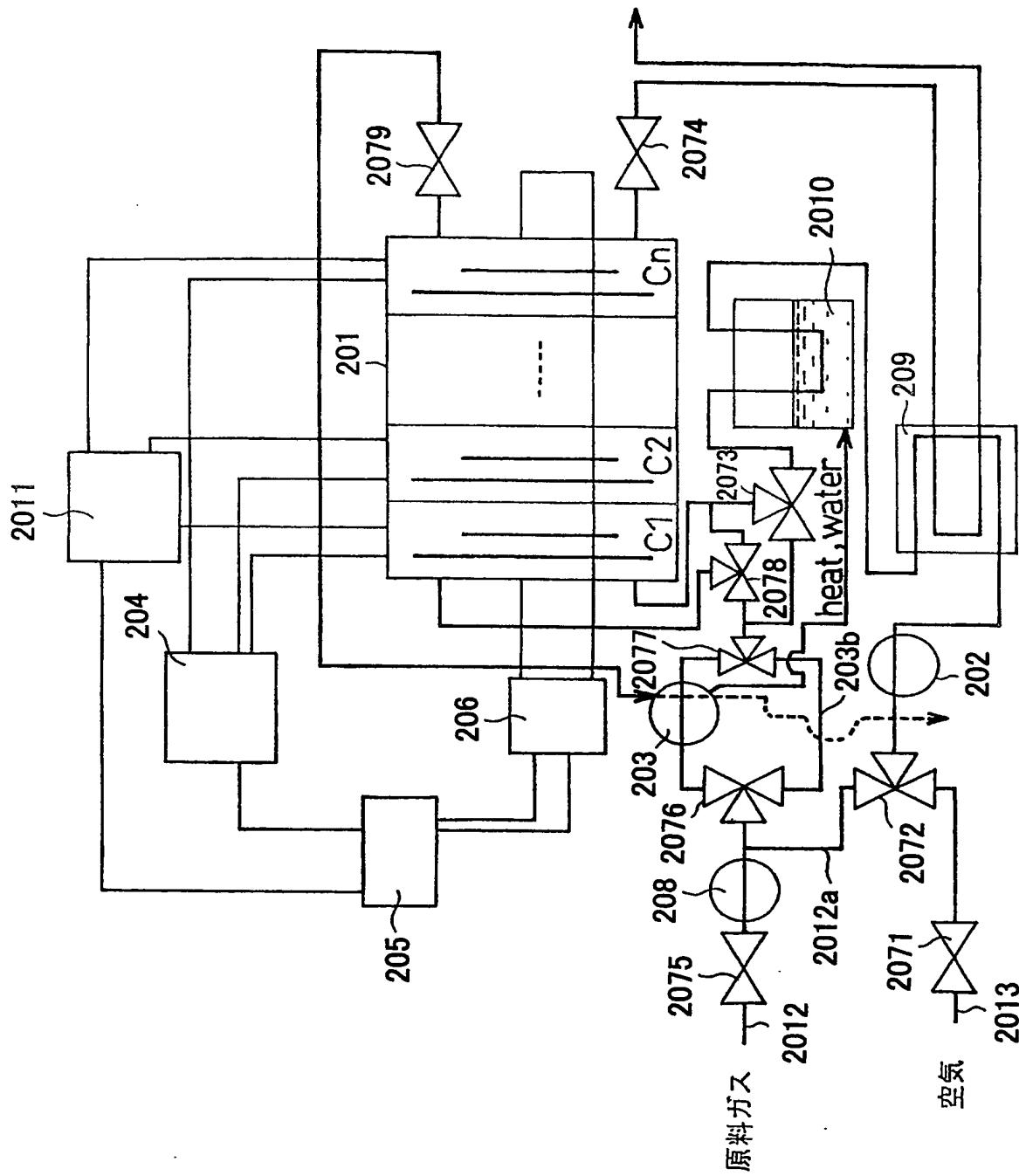
第22図



23/35



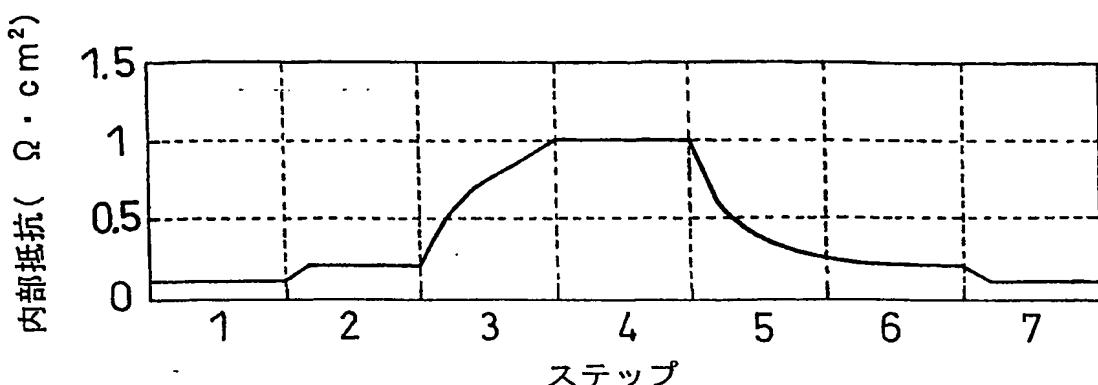
第23図



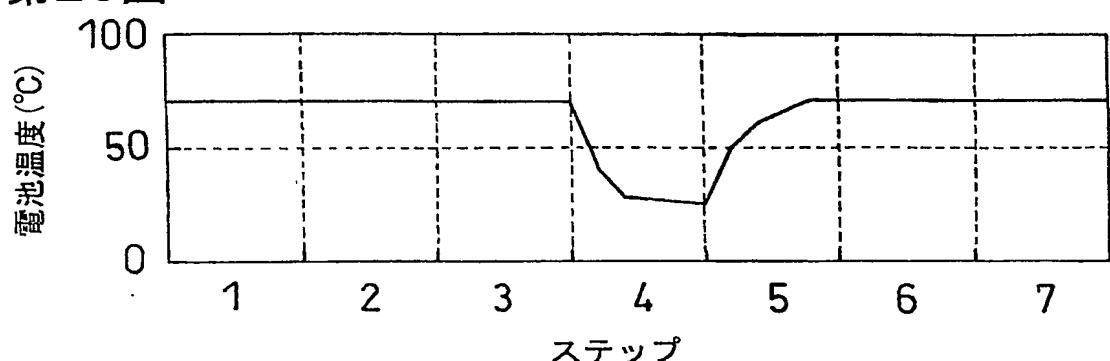
第24図

25/35

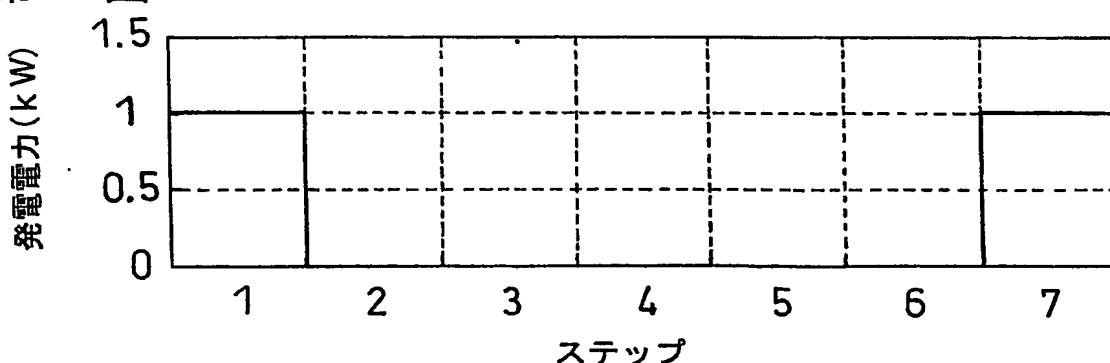
第25図



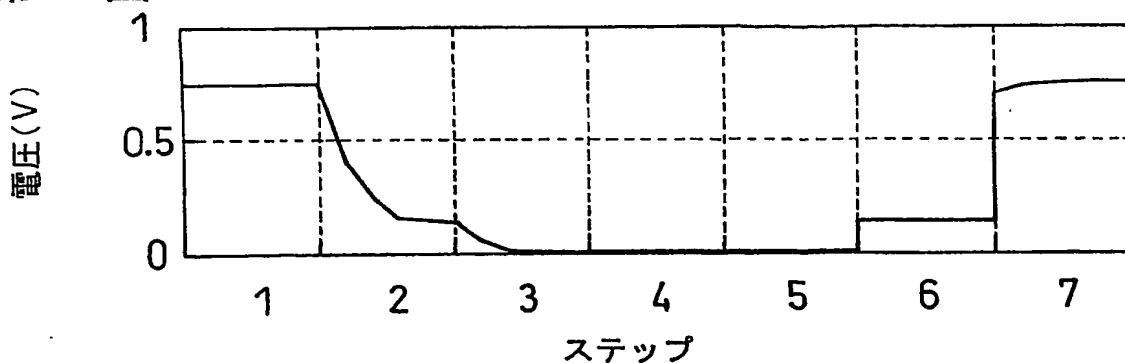
第26図



第27図

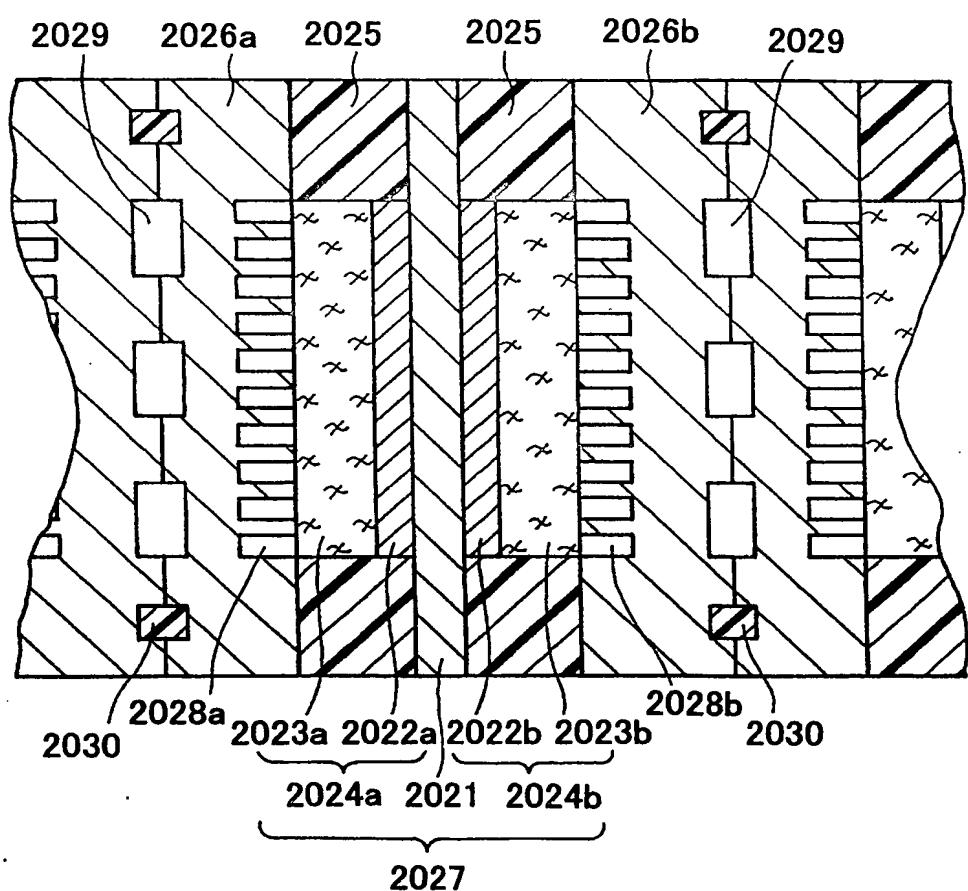


第28図



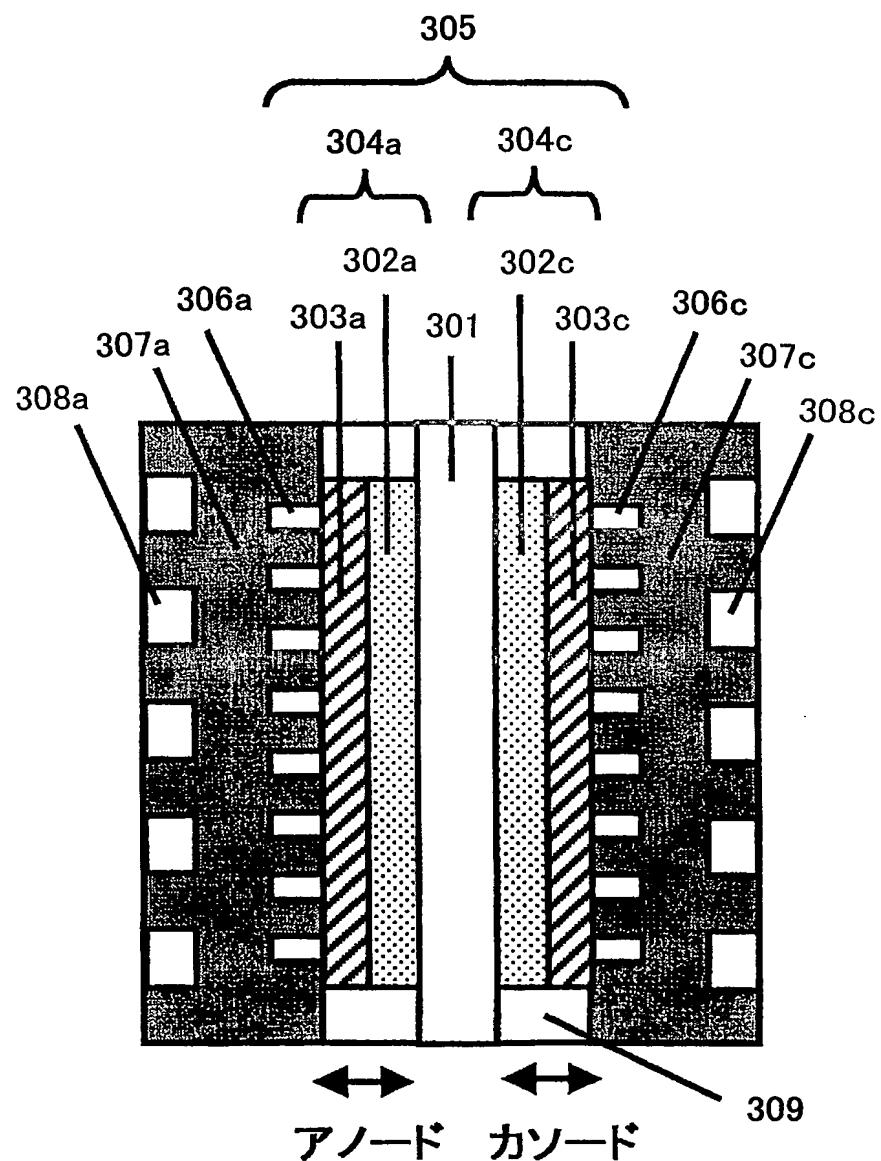
26/35

第29図



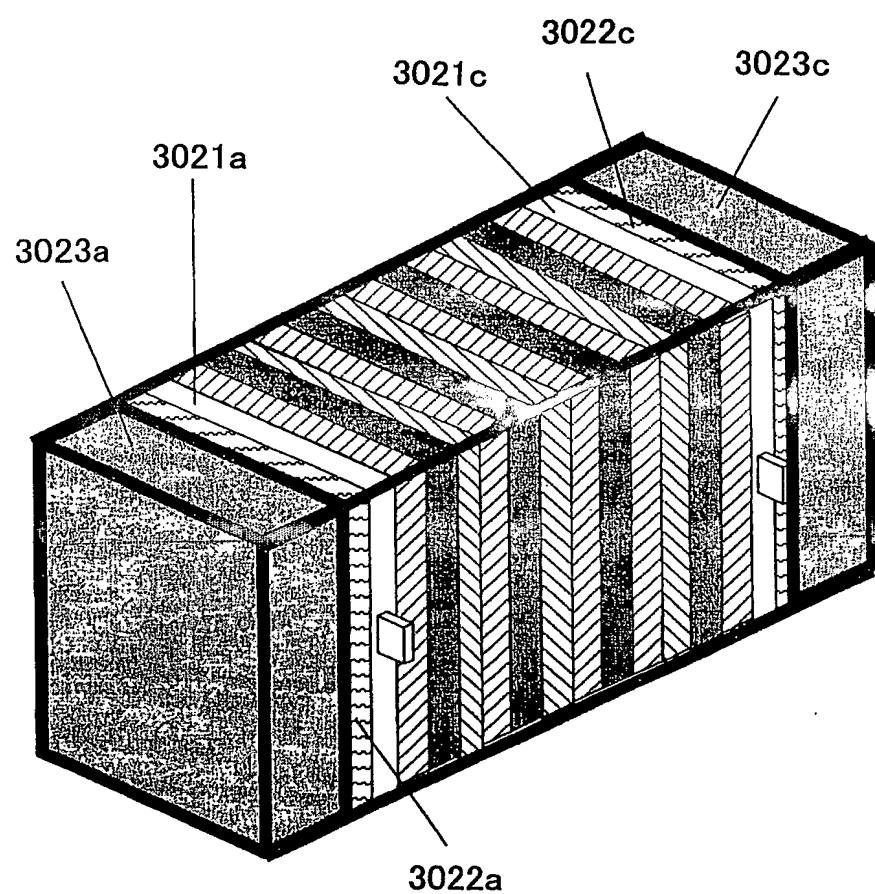
27/35

第30図

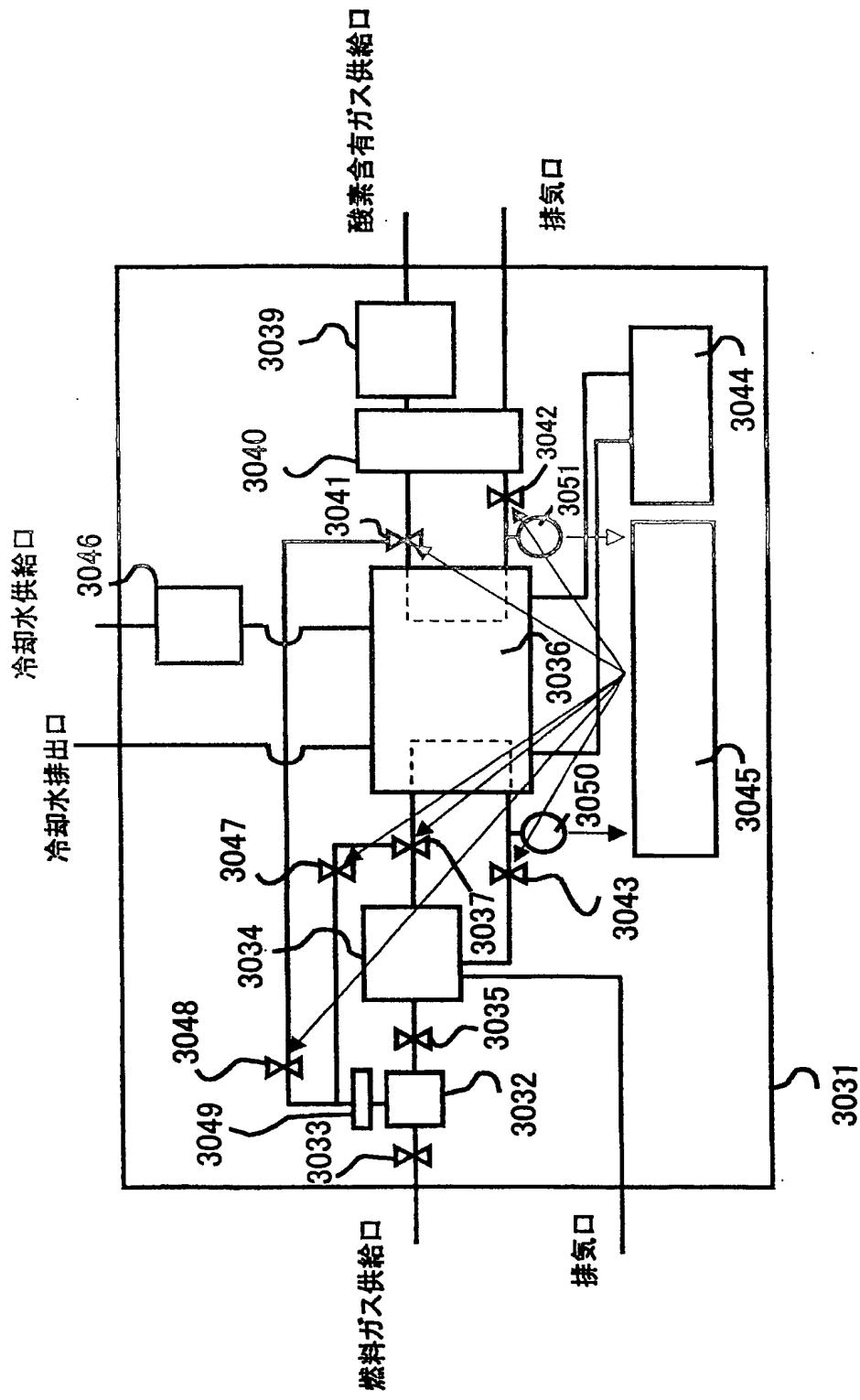


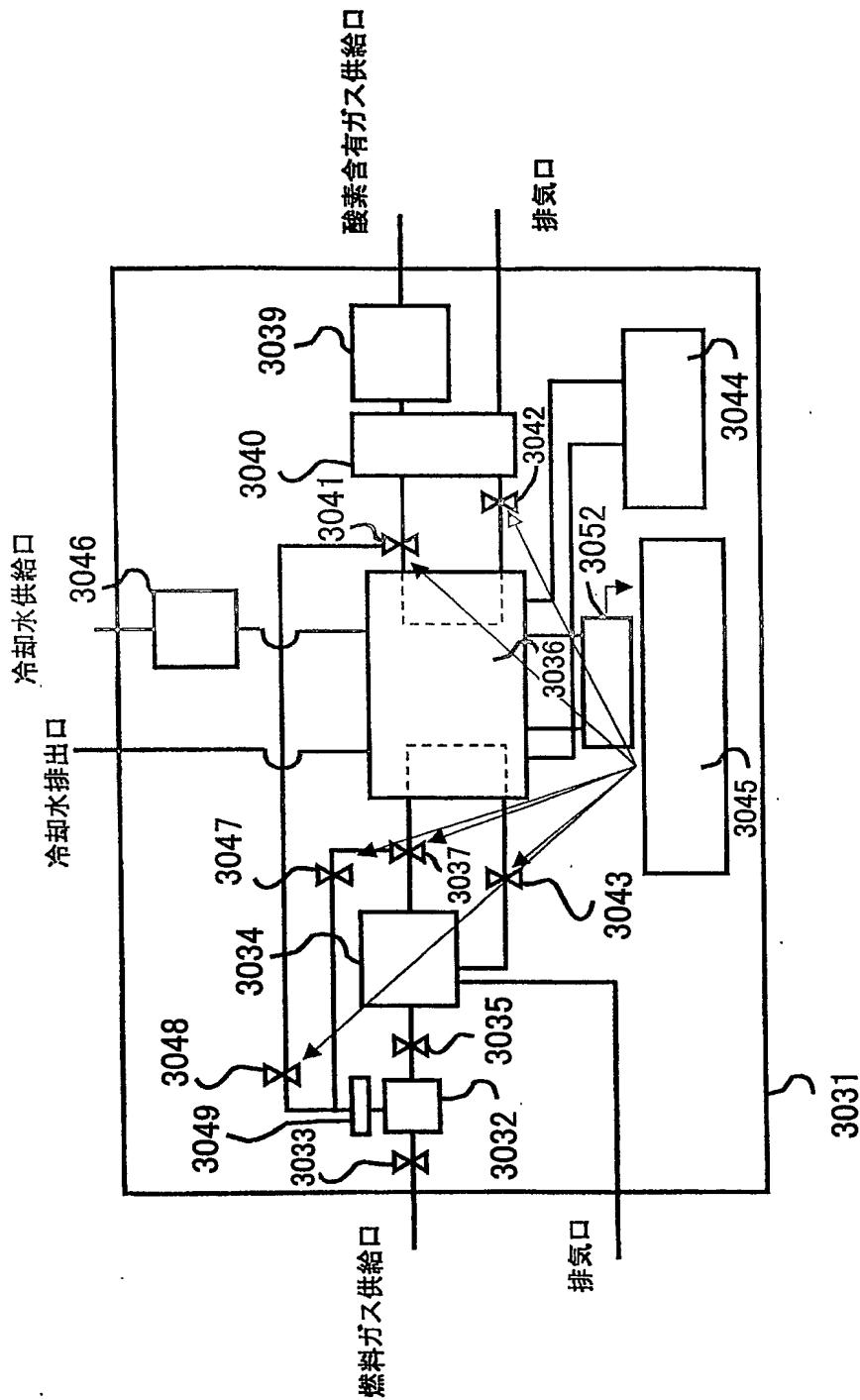
28/35

第31図

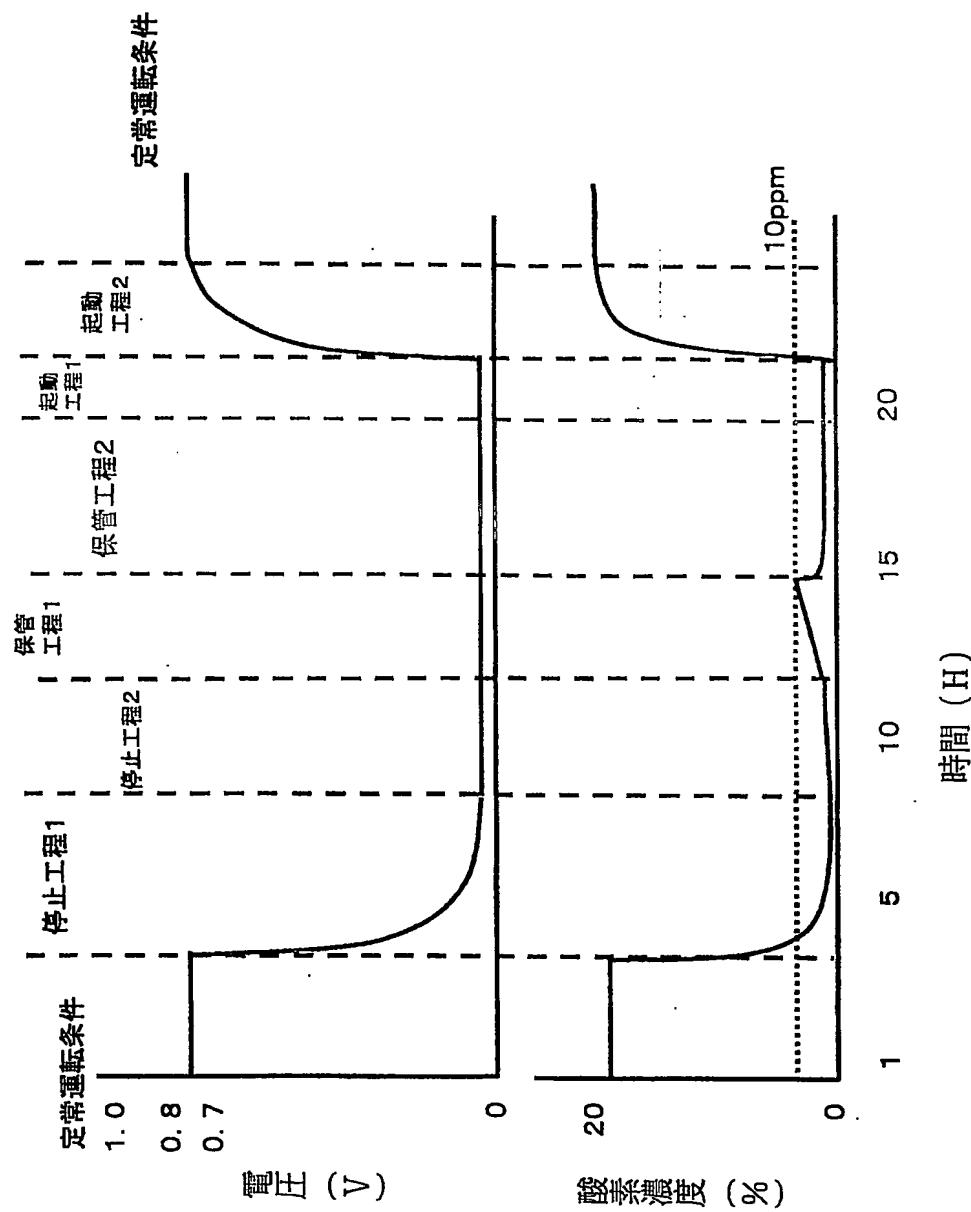


第32図

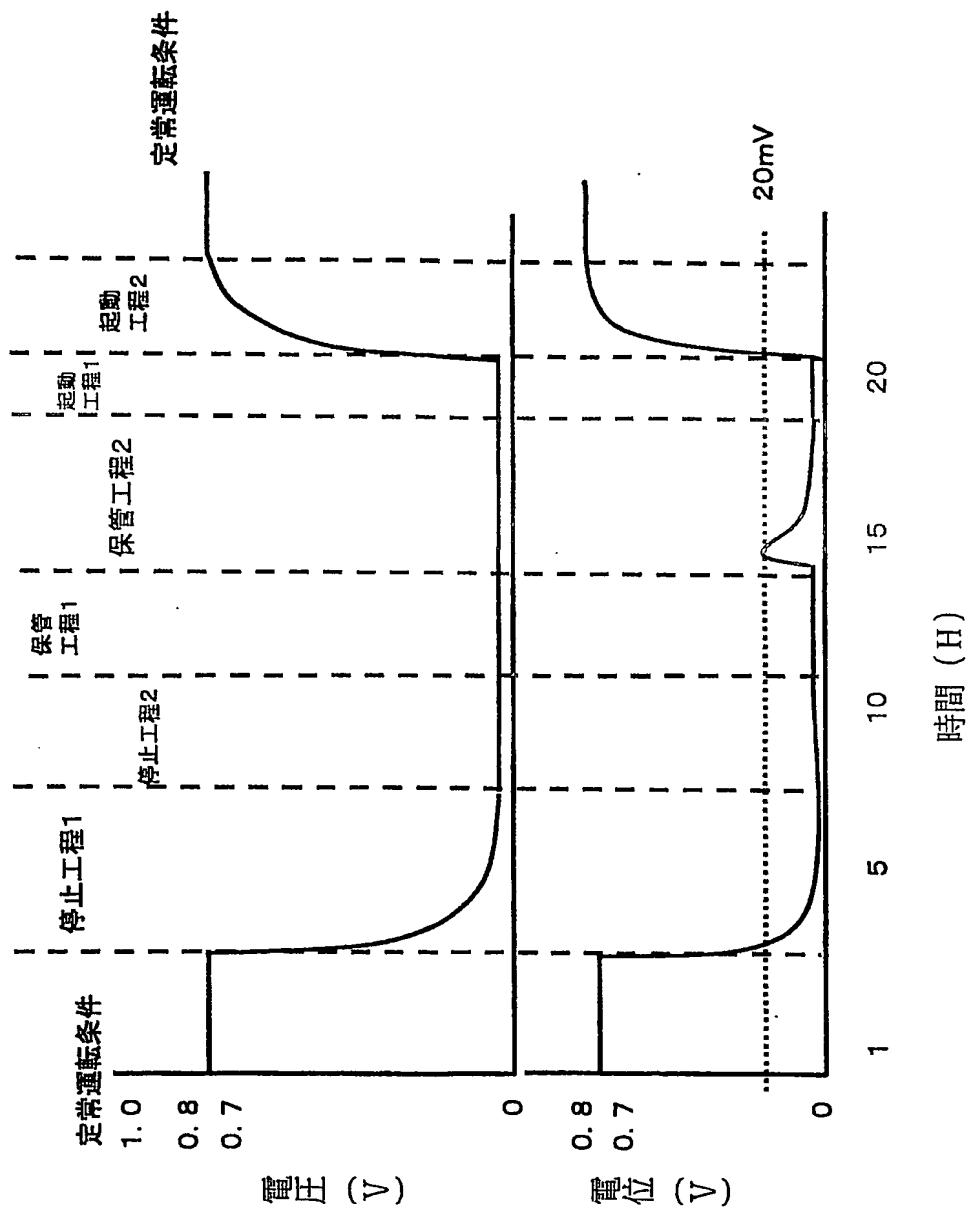




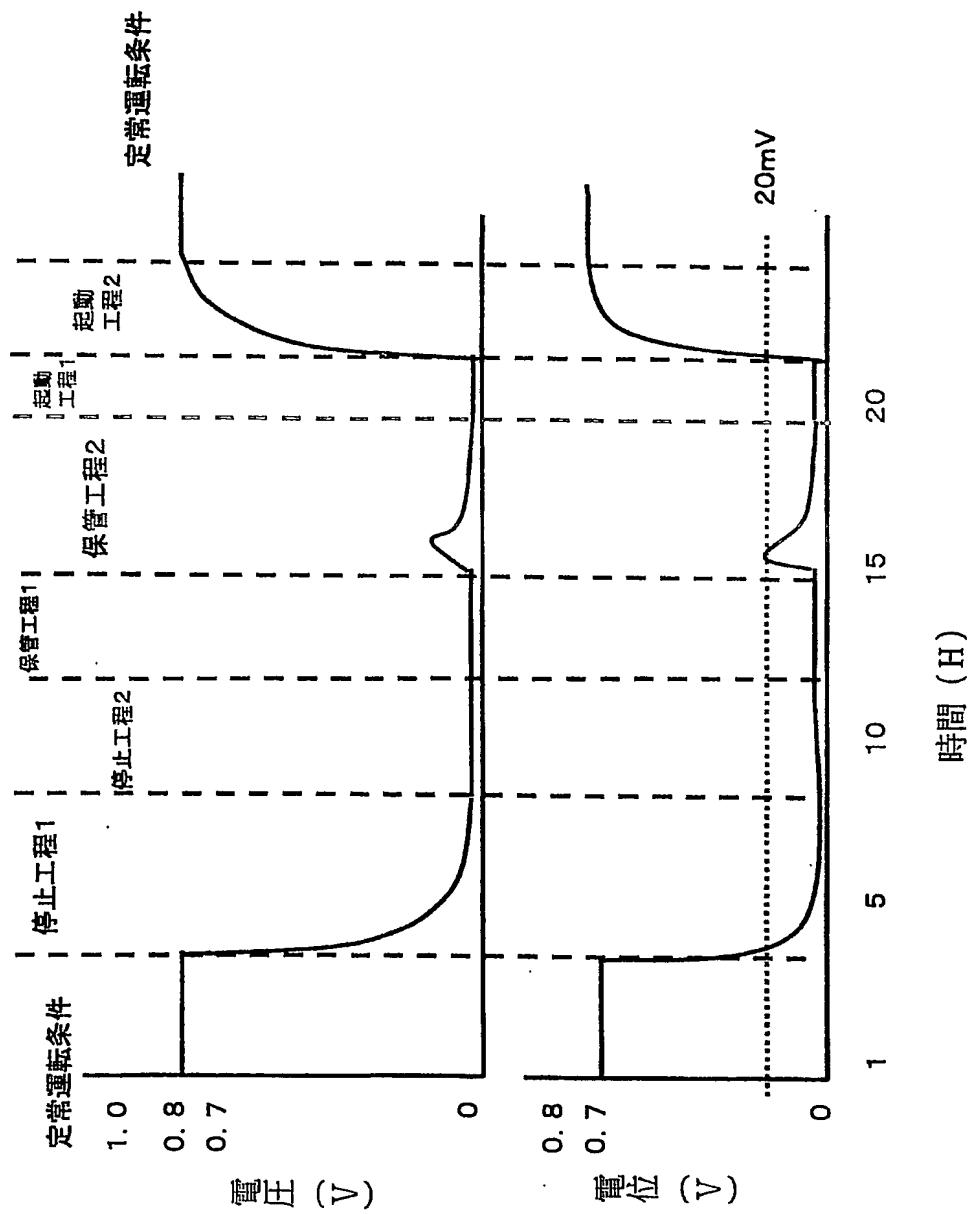
第三圖



第34図



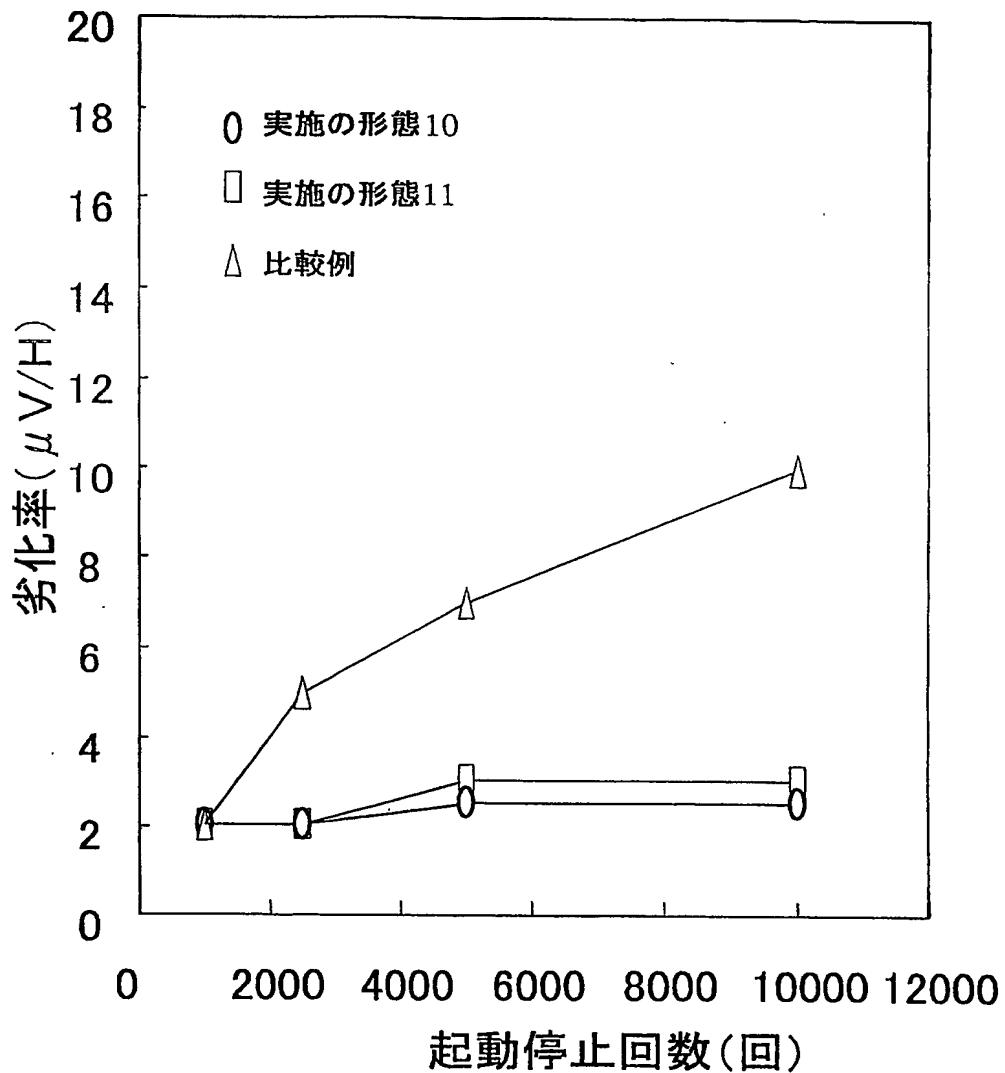
第35図



第36図

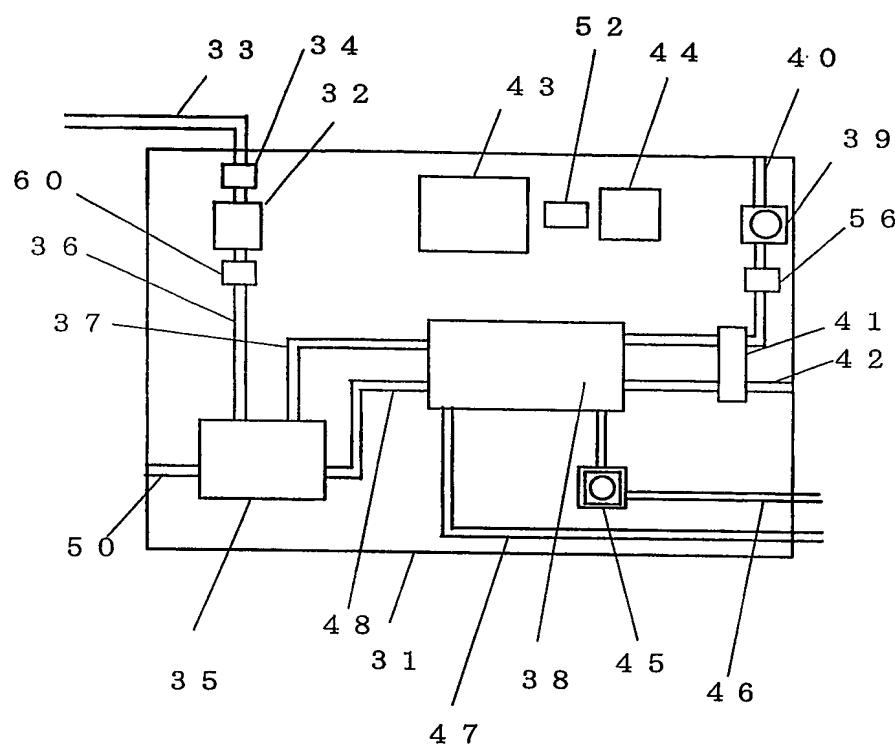
34/35

第37図



35/35

第38図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁷ H01M8/04, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁷ H01M8/04, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-151599 A (Toyota Motor Corp.), 23 May, 2003 (23.05.03), Par. Nos. [0006] to [0009], [0020] to [0026]; Figs. 3, 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2003-229149 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Claim 11; Par. Nos. [0028] to [0040]; Figs. 2 to 5 & EP 1317010 A2 & US 2003/0104711 A1	1, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 November, 2004 (24.11.04)

Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-229156 A (Toyota Motor Corp.), 15 August, 2003 (15.08.03), Par. Nos. [0005] to [0008], [0026] to [0030]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01M8/04, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' H01M8/04, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-151599 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.05.23 段落0006-0009, 段落0020-0026, 図3, 図4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-229149 A (松下電器産業株式会社) 2003.08.15, 請求項11, 段落0028-0040, 図2-5 & EP 1317010 A2 & US 2003/0104711 A1	1, 7
A	JP 2003-229156 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.08.15, 段落0005-0008, 段落0026-0030, 図1, 図2 (ファミリーなし)	1, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 11. 2004	国際調査報告の発送日 14.12.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 6721 <input type="checkbox"/> 4 X <input type="checkbox"/> 9347

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.